



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Tese de Doutorado

**FILMES FINOS, TRANSPARENTES E CONDUTORES
BASEADOS EM GRAFENO**

ALUNO: Sergio H. Domingues

ORIENTADOR: Prof. Dr Aldo J. G. Zarbin

Curitiba, 2013

Agradecimentos

Ao professor Aldo José Gorgatti Zarbin pela orientação, paciência, amizade e confiança;

Ao professor Rodney S. Ruoff pela supervisão durante o estágio de doutorado sanduíche;

Aos professores Elisa Souza Orth, Herbert Winnischofer e Marcio Eduardo Vidotti Miyata, por aceitarem o convite e pela contribuição dada para este trabalho durante o exame de qualificação;

Aos professores Rodrigo Gribel Lacerda, Pedro Henrique Cury Camargo, Elisa Souza Orth e Herbert Winnischofer, por aceitarem o convite e participarem da banca de defesa de doutorado;

Aos amigos do Grupo de Química de Materiais (GQM): Adir, Carla, Eduardo, Eryza, Elias, Rodrigo, Rodrigo (Plank), Carlos Eduardo (Cadu), Marcela, Carol, Hiany, Victor, Samantha, Edson, Viviane e Jéssica, por toda a ajuda, amizade, discussões científicas (ou não) e momentos de alegria;

A Universidade Federal do Paraná;

Aos amigos e professores dos grupos TECNOTRATER e GQA, pelo ótimo ambiente e amizade;

Aos amigos do Nanoscience e Technology group, Iskandar Kholmanov, Yufeng Hao e Zeneib Alieva, TaeYoung Kim, Jin-Young Kim e Ji Won Suk, pela ajuda e amizade durante a realização do estágio de doutorado sanduíche;

A todos os funcionários do corpo técnico-administrativo e professores do Departamento de Química da UFPR;

A todos os funcionários e professores da The University of Texas – Austin, TX, Estados Unidos; (Hook'em Horns!!!)

À minha namorada Jéssica E. Fonsaca, por todo amor, paciência, amizade, carinho, compreensão e apoio em todos os momentos;

À minha família, pelo incentivo, carinho, compreensão e toda a ajuda necessária durante todos estes anos. Em especial a minha mãe Ana Maria Dzioba, meu irmão Valter J. Dzioba Turmina, meu pai Sergio Domingues (*in memoriam*) e meu tio João Carlos Dzioba (*in memoriam*);

A toda família Dzioba, Domingues, Silva e Fonsaca (tios, tias, primos, primas e avós);

Aos Collazo (Monica e Greg), por toda a ajuda, força e momentos de alegria em Austin, durante um ano; Thank you guys!

Aos amigos do Departamento de Química, pelo suporte, paciência, cervejas, e vários momentos de alegria;

Aos amigos de Curitiba e Foz do Iguaçu, Austin e State College;

Ao Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Nanomateriais de Carbono – INCT Nanocarbono – juntamente com a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de doutorado no Brasil;

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq – pela concessão da bolsa de estágio de doutorado sanduíche nos Estados Unidos da América;

Aos órgãos de fomento que auxiliam financeiramente os trabalhos desenvolvidos no Grupo de Química de Materiais, sendo eles o NENNAM – Núcleo de Excelência em Nanoquímica e Nanomateriais (Pronex F. Araucária/CNPq), ao CNPq, a CAPES e ao INCT.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

A Universidade Federal do Paraná.

*Aos Meus Pais Ana e Sergio
meu irmão Valter e a
minha namorada Jéssica, dedico.*

Resumo

Esta tese relata a síntese, caracterização e aplicações de filmes finos, transparentes e condutores baseados em grafeno. O grafeno foi obtido através de dois sistemas distintos i. da esfoliação química do grafite *bulk* (rGO) e ii. através de uma rota inédita, baseada na transferência de grafite para superfícies metálicas seguidos de ataque ácido, aqui denominada rota mecanoquímica (Gr/Mg). Este novo sistema promoveu pela primeira vez a possibilidade de obtenção de filmes transparentes e condutores de grafeno em uma só rota, partindo diretamente de grafite *bulk*. O rGO foi produzido tanto na forma de pó como na forma de filmes finos, e para isto foram utilizadas diferentes rotas de preparação. Após a obtenção destes materiais, foram sintetizados nanocompósitos de rGO com um polímero condutor (polianilina, PANi) e com nanofios metálicos de cobre (CuNW) ou prata (AgNW). Os nanocompósitos de rGO/PANi foram obtidos *in situ* em um sistema interfacial líquido/líquido, produzindo filmes finos transparentes e condutores. Diferentes nanocompósitos, com diferentes proporções de rGO1/PANi, foram obtidos. Todos os filmes apresentaram valores de resistência de folha bastante baixos e elevada transparência, em destaque os filmes rGO1/PANi-1/16 e rGO1/PANi-1/32 que mostraram resultados comparáveis aos eletrodos transparentes e condutores convencionais. Através da obtenção de filmes de rGO e CuNW, foi possível ainda preparar outro nanocompósito também na forma de filmes finos, com características de eletrodos transparentes condutores. O filme de rGO neste nanocompósito atuou em duas vertentes diferentes, uma como agente de ponte interligando nanofios isolados para melhorar a condutividade do material e outra como uma película protetora contra oxidação do material metálico. Da mesma forma, os nanocompósitos obtidos pela combinação dos filmes de rGO com filmes de AgNW, depositados sobre substratos plásticos, apresentaram mais uma vez elevada transmitância e baixa resistência de folha. Todos os materiais preparados foram caracterizados por técnicas morfológicas, espectroscópicas e termogravimétricas, elétricas e eletroquímicas dentre outras, onde todos apresentaram as características necessárias para serem utilizados como eletrodos transparentes e condutores.

Abstract

This thesis reports the synthesis, characterization and some applications of transparent and conductive graphene-based thin films. The graphene was obtained by two different systems i. chemical exfoliation of bulk graphite (rGO) ii. by a novel mechanochemical route (Gr/Mg). This new system promoted for the first time the possibility of obtaining transparent and conductive graphene films on a single route, starting directly from bulk graphite. The rGO was produced either in powder or thin films, and it was used for different routes of preparation. After obtaining, these materials, we used to synthesize rGO-based nanocomposites both with a conductive polymer (polyaniline, PANi) or metal nanowires of copper (CuNW) or silver (AgNW). Nanocomposites of rGO/PAni were obtained *in situ* in an interfacial liquid/liquid system, producing transparent and conductive thin films. Different nanocomposites (thin films) with different rGO/PAni ratios have been obtained. Different nanocomposites with different proportions of rGO1/PAni were obtained. All films showed values very low sheet resistance and high transparency, highlight the rGO1/PAni-1/16 and rGO1/PAni-1/32 movies that were comparable to the conventional transparent conductive electrodes. The rGO/CuNW nanocomposite thin films were also obtained with high transmittance and low sheet resistance. The rGO, in that nanocomposite, has two different functions, one as a bridge agent between isolated nanowires to improve the materials conductivity and other as a protective layer against oxidation of the metallic materials. In the same way, nanocomposites have been synthesized by the combination of rGO and AgNW over plastic substrates, showing high transmittance and low sheet resistance. All materials were characterized by different techniques, and the films exhibited the necessary characteristics to be used as transparent and conductors electrodes.

Lista de abreviaturas e siglas

Gr-O= óxido de grafite

GO= óxido de grafeno

rGO= óxido de grafeno reduzido

PAni= polianilina

PSA= persulfato de amônio

DEHA= dietil hidroxilamina

PVP= poli(vinil) pirrolidona

PET= poli(etileno) tereftalato

PMMA= poli(metacrilato) de metila

ETC= eletrodo transparente condutor

XPS= espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

CVD= deposição química à vapor

ITO= óxido de índio e estanho

AP= azul da Prússia

col= colaboradores

DRX= difração de raios X

MET= microscopia eletrônica de transmissão

MEV= microscopia eletrônica de varredura

Ref.= referência

s= segundos

u.a.= unidades arbitrárias

ΔE = variação de potencial

R_s = resistência de folha

NW= nanofios

H*= hidrogênio nascente

Lista de Figuras

Figura 01. Representação esquemática de uma folha de grafeno.	01
Figura 02. Esquema geral da reação de esfoliação química do grafite <i>bulk</i> para a obtenção de grafeno (ou óxido de grafeno reduzido, rGO).	03
Figura 03. Representação esquemática do óxido de grafeno – GO.	04
Figura 04. Representação esquemática do óxido de grafeno reduzido - rGO.	05
Figura 05. Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de uma monocamada de rGO com a presença de defeitos na estrutura (A) e sem defeitos na estrutura gráfica (B).	05
Figura 06. Esquema ilustrativo de <i>doping</i> no rGO: (A) rGO puro, (B) rGO pouco dopado e (C) rGO com maior nível de dopagem.	06
Figura 07. Filme fino, transparente e flexível de grafeno	08
Figura 08. Unidades de repetição da PANi na forma de base.	12
Figura 09. Voltamograma cíclico da PANi, ilustrando as diferentes cores obtidas em função da variação do potencial aplicado.	12
Figura 10. Estruturas da PANi e seus processos de transformação.	13
Figura 11. Modelo de bandas para um polímero condutor na formação de pôlarons (A) e bipôlarons (B). BV= banda de valência; BC= banda de condução.	13
Figura 12. Esquema de polimerização oxidativa da PANi na forma de sal pernigranilina.	15

Figura 13. Imagens de MEV de filmes de CuNWs quimicamente sintetizados com diferentes concentrações e depositados em substratos de Si/SiO ₂ ,	18
Figura 14. (a) Esquema de redução dos filmes de Al/GO-2/PMMA: (b) Imagem fotográfica do GO-2 depositado sobre alumínio e (c) filme de rGO-3/PMMA flutuando em água.	23
Figura 15. (A) esquema da síntese dos nanocompósitos, (B) imagem fotográfica do filme de rGO-3/PMMA suspenso em um anel metálico e (C) nanocompósito PET/AgNW/rGO-3.	23
Figura 16. Esquema ilustrativo da metodologia de síntese e deposição de filmes de grafeno através do método mecanoquímico.	25
Figura 17. Representação esquemática da retirada dos filmes interfaciais rGO-1/PAni e posterior deposição dos mesmos nos substratos.	26
Figura 18. (A) Filmes finos de rGO-2 e CuNW; (B) filme de rGO-2 flutuando em água após descolamento e lavagem; (C) filme híbrido de rGO-2/CuNW suportado em vidro; (D) imagens das dispersões de GO-2 e CuNW e (E) esquema da preparação dos filmes de rGO-2/CuNW.	27
Figura 19. Espectros Raman dos materiais carbonáceos envolvidos na síntese do rGO-1 (a e b) e do rGO-2 (c e d) utilizando laser verde e vermelho, respectivamente.	31
Figura 20. Espectros de UV-Vis das dispersões de GO-1 e rGO-1 (A) e GO-2 e rGO-2 (B).	33
Figura 21. Curvas de TGA das amostras envolvidas na síntese do rGO-1 (A) e rGO-2 (B).	34
Figura 22. Espectros de FTIR do GO-1 e rGO-1 (A) e do GO-2 e rGO-2.	35
Figura 23. Difratogramas de raios X dos materiais carbonáceos presentes na síntese do rGO-1 (A) e rGO-2 (B).	37
Figura 24. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de folhas de	

rGO-1 (A) e rGO-2 (B), e de microscopia eletrônica de varredura de rGO-1 (C) e rGO-2 (D). **38**

Figura 25. Difrátogramas de raios X do grafite sobre papel e sobre o magnésio (esquerda); detalhe da região de entre 25-30° (direita). **39**

Figura 26. (A) fotografias de filmes de Gr/Mg depositados sobre quartzo (acima) e PET (abaixo). Acima à esquerda, quartzo puro; acima ao centro, filme de Gr/Mg obtido com uma folha de magnésio; acima à direita, filme de Gr/Mg obtido com duas folhas de magnésio. Abaixo Gr/Mg depositado sobre PET a partir de uma (esquerda) e duas (direita) folhas de magnésio. (B) filme de Gr/Mg depositado sobre PET, mostrando a transparência e flexibilidade. **41**

Figura 27. (A) Espectros de transmitância de filmes de Gr/Mg obtidos com diferentes números de fitas de magnésio; (B) variação de transmitância e espessura do filmes de grafeno em função do número de fitas de magnésio utilizados no processo. **42**

Figura 28. Espectros Raman dos filmes de Gr/Mg (A); detalhe na banda G' dos mesmos filmes (B); histograma de ocorrências do número de folhas de grafeno na obtenção dos filmes de Gr/Mg (C). **43**

Figura 29. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de folhas de grafeno no filme de Gr/Mg. **44**

Figura 30. Padrões de difração de elétrons de duas regiões dos filmes de Gr/Mg (A e B) e intensidade dos spots de difração de elétrons assinalados (C e D). **45**

Figura 31. Imagem fotográfica dos filmes de nanocompósitos rGO-1/PAni depositados sobre vidro. **47**

Figura 32. Espectros Raman ($\lambda = 633 \text{ nm}$) de 1000 a 2000 cm^{-1} (A) e de 200 a 1000 cm^{-1} (B) dos filmes de rGO-1, dos nanocompósitos e da PAni pura. **48**

Figura 33. Espectros Raman ($\lambda = 514 \text{ nm}$) de 1000 a 2000 cm^{-1} (A) e de 200 a

1000 cm^{-1} (B) dos filmes de rGO-1, dos nanocompósitos e da PANi pura. 50

Figura 34. Espectro de ATR da PANi pura e dos nanocompósitos rGO-1/PAni-1/4 e rGO-1/PAni-1/32. 51

Figura 35. Voltamogramas cíclicos dos nanocompósitos, PANi e rGO-1uros. $v=20 \text{ mV.s}^{-1}$ em H_2SO_4 ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$). 53

Figura 36. Razão da densidade de corrente do pico anódico ($0,23 \text{ V}$), em função do número de ciclos, em relação a densidade de corrente do pico inicial para a PANi e para os nanocompósitos rGO-1/PAni-1/4 e rGO-1/PAni-1/32, $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$ e H_2SO_4 ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$). 54

Figura 37. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de um filme de rGO-1 (a) e dos nanocompósitos rGO-1/PAni- 1/4 depositados diretamente na grade de microscopia (b-d). O *inset* em d mostra a difração de elétrons coletada diretamente do campo presente na imagem (d). 56

Figura 38. Imagens de microscopia eletrônica de varredura da PANi pura e dos nanocompósitos, rGO-1/PAni. 57

Figura 39. Espectro de transmitância dos nanocompósitos rGO-1/PAni. 59

Figura 40. Valores de R_s em função da transmitância dos filmes puros de rGO-2 e de CUNWs puro. 60

Figura 41. Imagens de microscopia eletrônica de varredura de filmes de CuNW depositados sobre Si/SiO₂ com diferentes densidades. 61

Figura 42. Valores de R_s em função da transmitância dos filmes rGO-2, CuNWs e rGO-2/CuNW. 62

Figura 43. Esquema do nanofios atuando no efeito ponte (superior) e na minimização de defeitos nos filmes de rGO-2/CuNW (inferior). 62

Figura 44. Esquema ilustrativo do recobrimento dos espaços vazios (A), e imagem de microscopia eletrônica de varredura de um filme de rGO-2/CuNWs (B).	63
Figura 45. Valores de R_s dos diferentes filmes de rGO-2/CuNW e de CuNWs puros submetidos a diferentes tratamentos térmicos. TA= temperatura ambiente.	64
Figura 46. Espectros de Raman dos filmes de CuNW puros e rGO-2/CuNW tratados e não tratados termicamente. TA= temperatura ambiente.	65
Figura 47. Espectros de XPS dos filmes de CUNW puros e rGO-2/CuNW tratados e não tratados termicamente.	66
Figura 48. Imagem fotográfica do eletrodo antes (A) e após a eletrodeposição de AP (B).	67
Figura 49. Espectros de transmitância dos ETCs modificados (rGO-2/CuNW/AP) no seus estados colorido e incolor.	68
Figura 50. Imagem fotográfica do ETC rGO-2/CuNW/AP antes (A) e depois (B) da redução do AP.	68
Figura 51. Espectro Raman em 514 nm do rGO-3 e do GO-2.	72
Figura 52. Espectros de XPS do GO, rGO reduzido com N_2H_4 e rGO-3.	72
Figura 53. Espectro UV-Vis de um filme de rGO-3.	73
Figura 54. Valores de R_s em função da transmitância dos filmes de rGO-3 e rGO reduzidos com N_2H_4 .	74
Figura 55. Imagem de microscopia eletrônica de varredura de um filme de rGO-3 depositado em Si/SiO ₂ .	75

Figura 56. Imagem de microscopia eletrônica de varredura de um filme de rGO-3/AgNW. **75**

Figura 57. Valores de R_s em função da transmitância dos filmes de nanocompósitos rGO-3/AgNW e do filme de AgNW puro. **76**

Figura 58. (A) Imagem fotográfica de um filme flexível de rGO-3/AgNW; (B) Variação de resistência em função do raio utilizado para dobrar o filme de rGO-3/AgNW flexível. **78**

Lista de Tabelas

Tabela I. Resumo das vantagens e desvantagens dos principais métodos de obtenção do grafeno.	02
Tabela II. Comparação de diversos filmes de materiais com filmes de grafeno.	09
Tabela III. Condições experimentais para as sínteses de nanocompósitos.	25
Tabela IV. Eventos de perda de massa dos materiais presentes nas reações de obtenção de rGO.	34
Tabela V. Valores de condutividade, espessura, resistência de folha e transmitância dos nanocompósitos rGO-1/PAni.	58

Sumário

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Grafeno	1
1.2 Filmes finos	7
1.2.1 Filmes finos de grafeno	8
1.3 Polianilina e seus nanocompósitos com grafeno	10
1.4 Nanofios metálicos e seus nanocompósitos com grafeno	17
 2. OBJETIVOS	 19
 3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	 20
3.1 Síntese do óxido de grafite (Gr-O)	20
3.1.1. Obtenção do Gr-O-1	20
3.1.2. Obtenção do Gr-O-2	20
3.2 Preparação da dispersão e deposição de óxido de grafeno (GO)	21
3.3 Síntese do grafeno (rGO)	21
3.4 Transferência dos filmes de rGO-3 para os substratos alvo	23
3.5 Filmes de grafeno através do método mecanoquímico (Gr/Mg)	24
3.6 Síntese dos Nanocompósitos rGO-1/PAni	25
3.7 Síntese de filmes de PAni	26
3.8 Fabricação de filmes de nanofios de cobre (CuNW)	26
3.9 Transferência dos filmes de rGO-2 para os substratos alvo	27
3.10 Eletrodeposição e estudo das propriedades eletrocrômicas do azul da Prússia depositados em filmes de rGO-2/CuNW	28
3.11 Caracterizações dos materiais	28
3.11.1 Espectroscopia Raman	28
3.11.2 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e no modo de refletância total atenuada (ATR)	28
3.11.3 Espectroscopia UV–Vis	29
3.11.4 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X	

(XPS)	29
3.11.5 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	29
3.11.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	29
3.11.7 Espessura dos filmes	30
3.11.8 Análise termogravimétrica (TGA)	30
3.11.9 Voltametria cíclica (VC)	30
3.11.10 Difractometria de raios X	30
3.11.11 Resistência de folha (Rs)	30
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
4.1 Caracterização dos materiais carbonáceos através da oxidação química do grafite bulk	31
4.2 Grafeno obtido pelo método mecanoquímico (Gr/Mg)	39
4.3 Nanocompósitos rGO-1/PAni	46
4.4 Nanocompósitos rGO-2/CuNW	59
4.5 Nanocompósitos rGO-3/AgNW	69
5. CONCLUSÕES	79
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	81

1. Introdução

1.1 Grafeno

Desde a sua primeira citação feita por Lavoisier em “Elémentaire Traité de Chimie”, o carbono mostrava sua versatilidade, pois já era descrito tanto na forma de diamante como na de grafite. Porém aproximadamente 220 anos depois o carbono mostrou ao mundo suas formas mais interessantes, como os fullerenos, nanotubos e por fim o grafeno.^[1] Este último pode ser descrito como um arranjo bidimensional de uma única camada de átomos de carbono com hibridização sp^2 , análogo à face de uma colmeia, Figura 01, apresentando anéis hexagonais ligados entre si por meio de ligações σ com outros três átomos de carbono vizinhos, proporcionando a esse material uma dureza nunca antes alcançada por nenhum outro material.^[2] A ligação π deslocalizada, resultante do tipo de hibridização dos átomos de carbono presentes na estrutura do grafeno, é responsável pela alta condutividade elétrica.^[3]

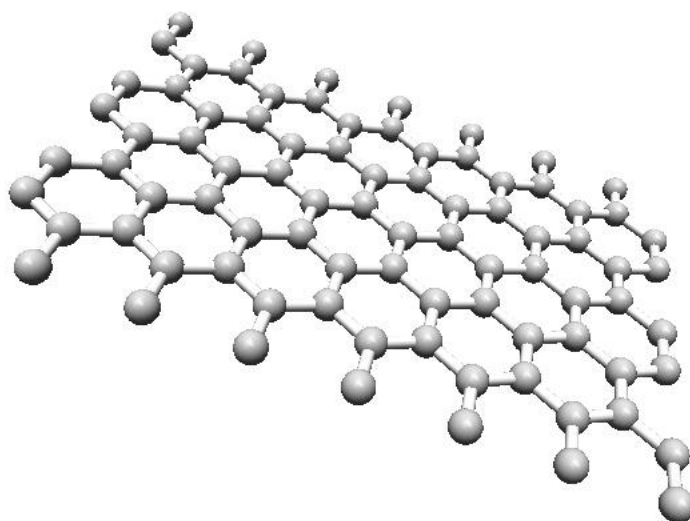


Figura 01. Representação esquemática de uma folha de grafeno.

Devido à sua estrutura peculiar, o grafeno apresenta propriedades excepcionais, tais como alta estabilidade térmica,^[4] elevada área superficial,^[5] elevada transmitância ótica (~ 97% para uma única folha de grafeno),^[6-7] entre outras. Apesar de ser estudado por cientistas teóricos há muitos anos, o grafeno foi observado pela primeira vez em 2004 por A. Geim e K. Novoselov.^[8] Os cientistas da Universidade de Manchester utilizaram o método de *peeling* de um pedaço de grafite, com o auxílio de uma fita adesiva, para isolar alguns pedaços de grafeno do tipo multicamadas.^[8]

Através da obtenção do grafeno na forma livre, juntamente com as propriedades observadas para esse material, ambos os cientistas receberam o prêmio Nobel de Física no ano de 2010.^[9]

Após a descoberta do grafeno na sua forma “livre” iniciou-se uma espécie de “corrida do ouro”,^[10] no qual vários pesquisadores começaram a estudar esse novo material, aumentando de forma significativa as possibilidades de obtenção do mesmo. Dentre os métodos que se destacam na sua obtenção encontram-se o método de *peeling*, descrito anteriormente, o método de deposição química a vapor (CVD), que consiste na deposição de carbono sobre a superfície de metais e/ou ligas metálicas,^[11-12] e o método de esfoliação do grafite *bulk*, que é constituído por sucessivas etapas de oxidação, esfoliação e redução de folhas de grafite.^[13-15] Todos estes métodos de obtenção apresentam vantagens e desvantagens, onde as principais se encontram resumidas na **Tabela I**.

Tabela I. Resumo das vantagens e desvantagens dos principais métodos de obtenção do grafeno.

Método de Obtenção	Vantagens	Desvantagens
<i>Peeling</i> do grafite	-baixo número de defeitos; -obtenção de monocamadas de grafeno; -relativo baixo custo.	-baixo rendimento.
CVD e derivados	-baixo número de defeitos; -obtenção de monocamadas de grafeno.	-elevado custo em relação aos demais métodos; -utilização de metais como substrato.
Esfoliação do grafite <i>bulk</i>	-rendimento elevado; -obtenção de grafenos de multicamadas; -fácil processabilidade do material final; -relativo baixo custo.	-considerável número de defeitos na amostra.

Ainda é possível obter grafeno através do crescimento deste material sobre carbeto metálicos, em especial SiC, por sublimação,^[16-17] por deposições seguidas de redução de óxido de grafeno através de métodos eletroquímicos,^[18-19] e pelo método de “*unzipping*”, que consiste no rompimento das paredes de nanotubos,^[20-22] formando folhas de grafeno.

Devido a todas as vantagens apresentadas de forma resumida na Tabela I, o método de esfoliação do grafite *bulk* é um dos mais utilizados para a obtenção do grafeno. A Figura 02 apresenta as características do esquema geral deste processo.

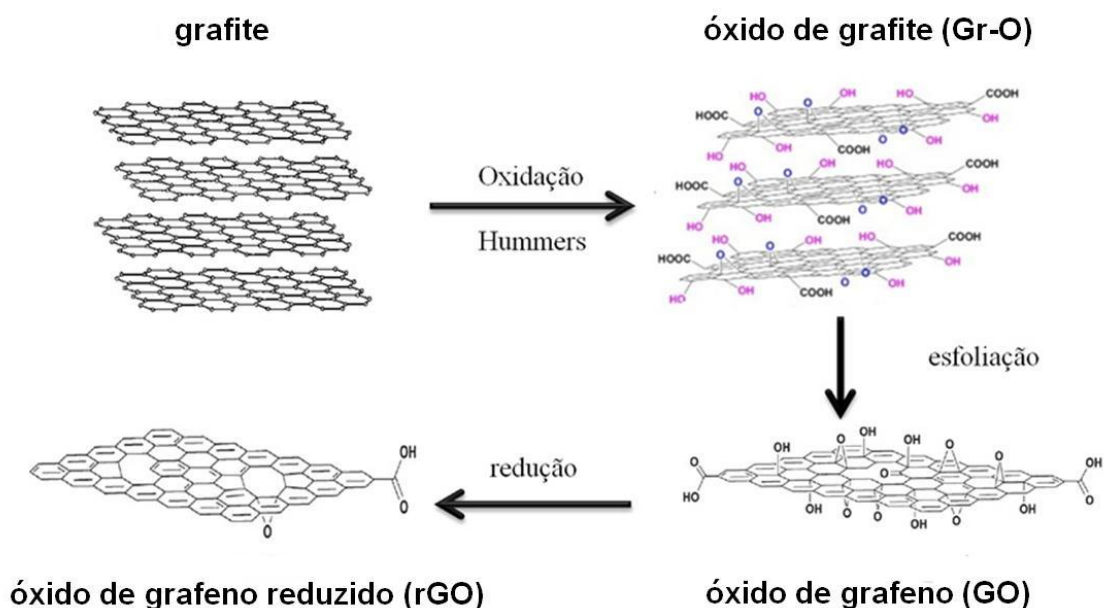
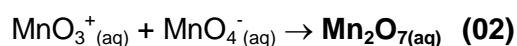
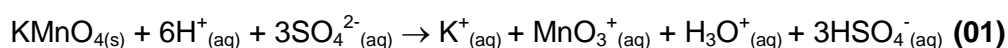


Figura 02. Esquema geral da reação de esfoliação química do grafite *bulk* para a obtenção de grafeno (ou óxido de grafeno reduzido, rGO).

Esta rota de obtenção consiste em três etapas distintas:

1. oxidação do grafite: nesta etapa o grafite é oxidado através de métodos químicos e/ou térmicos, obtendo como produto final o óxido de grafite (Gr-O), onde átomos de carbono sp^2 são oxidados a sp^3 , e vários grupamentos funcionais oxigenados (carbonilas, carboxilas, hidroxilas e epoxilas) são adicionados a estrutura do material. O método mais comum para essa etapa é denominado método de Hummers Offeman.^[23] Este método consiste basicamente na geração do agente oxidante Mn_2O_7 através da reação entre H_2SO_4 e $KMnO_4$,^[24] conforme ilustrado nos esquemas 01 e 02.



Existem na literatura algumas variações nessa etapa, como por exemplo, variação nos agentes oxidantes^[25-27] e nas suas proporções,^[13] presença de agentes intercalantes^[28] ou variações nas condições de reação.^[13-14, 29] As variações possíveis nestas etapas levam a Gr-Os com diferentes graus de oxidação, além de diferentes tamanhos de folhas;

2. esfoliação do óxido de grafite: após a obtenção do Gr-O, este é disperso através da separação de suas folhas bidimensionais, comumente através do uso de técnicas sonoquímicas, além de técnicas com micro-ondas, onde o produto final consiste em dispersões de óxido de grafeno (GO); O efeito da oxidação e dispersão das folhas de GO causa uma diminuição na razão C/O, que para este material é comumente atribuída a uma razão de 2/1; A Figura 03 ilustra uma folha de GO com os grupamentos oxigenados ligados a ela.



Figura 03. Representação esquemática do óxido de grafeno(adaptado da referência ^[30]).

3. redução do óxido de grafeno: através de métodos químicos utilizando agentes redutores, tais como borohidreto de sódio,^[31] hidrazina^[18, 32] ou até mesmo metais,^[33] o óxido de grafeno disperso é reduzido produzindo o óxido de grafeno reduzido (rGO). O rGO pode ser obtido em dispersões,^[34] na forma sólida (pó)^[26] ou na forma de filme.^[35]

Amostras de rGO produzidos pelo método de esfoliação do grafite apresentam algumas características distintas, tais como uma razão C/O de 12/1, sendo esta bem maior que a apresentada no GO. Outra peculiaridade apresentada para esta forma de grafeno é a presença em maior número de defeitos na estrutura gráfica. A Figura 04 ilustra uma única folha de rGO.

Os defeitos consistem principalmente em estruturas pentagonais e heptagonais, chamadas de estruturas do tipo Stone Waled,^[36-37] formando porções de grafeno perfeito (carbonos ligados a outros carbonos com hibridização sp^2) rodeadas de porções defeituosas (carbonos ligados a outros carbonos com hibridizações diferentes de sp^2).

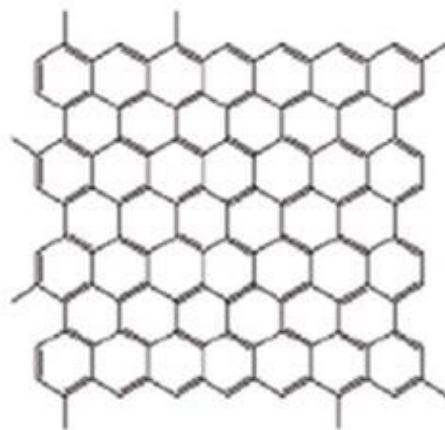


Figura 04. Representação esquemática do óxido de grafeno reduzido- rGO (adaptado da referência ^[30]).

Este tipo de estrutura foi observada por Erickson e colaboradores^[38] através de imagens de microscopia eletrônica de transmissão, conforme ilustrado na Figura 05.

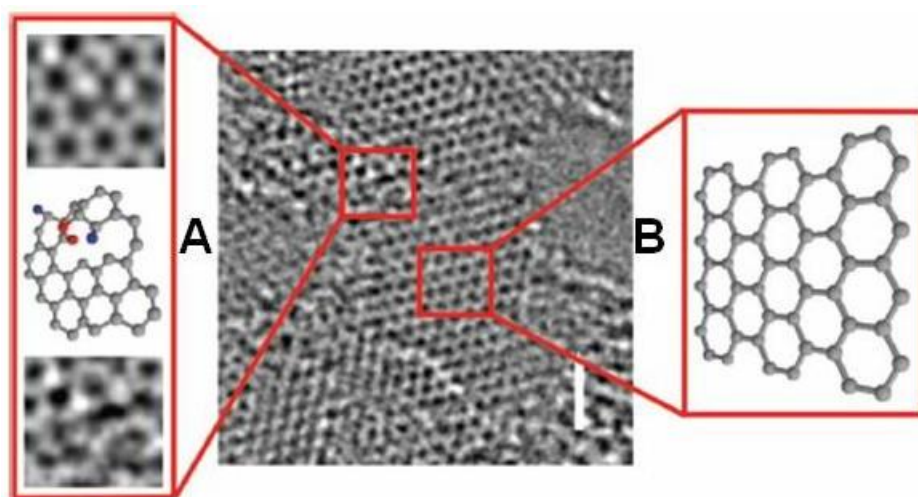
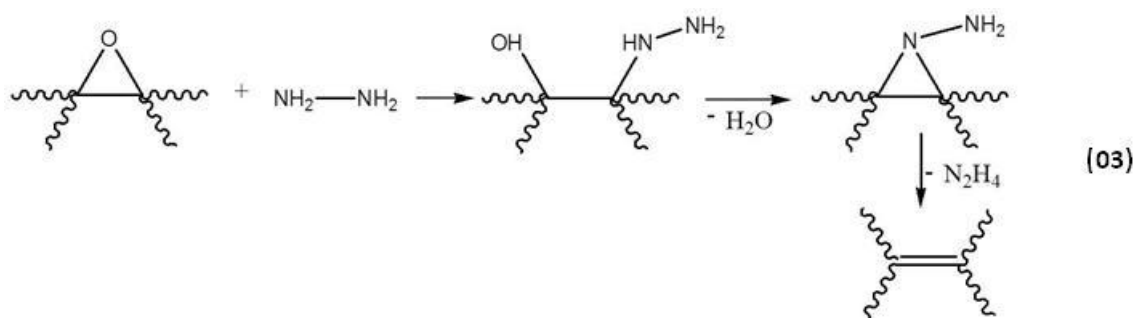


Figura 05. Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de uma monocamada de rGO com a presença de defeitos na estrutura (A) e sem defeitos na estrutura gráfica (B). (adaptado da referência ^[38]).

Dentre as várias reações de redução dos grupamentos oxigenados presentes no GO, existem algumas características, como por exemplo, a redução do grupamento epóxi, presente no plano basal do GO, ilustrada no esquema 03. Os grupos epóxi são exclusivamente formados no meio do plano sp^2 das folhas de rGO, e quando reduzidos ocorre então a restauração da ligação $C=C$ no plano do material gráfico. Dentre as reações de redução dos grupamentos oxigenados presentes no GO, está é considerada a mais difícil de ocorrer.^[32]



Em resumo esta reação ocorre através da abertura do anel epóxido, formando o álcool hidrazínico, em seguida, através da eliminação de uma molécula de água há a formação de um intermediário denominado aminoaziridina, que através de uma elevação de temperatura (na sua grande maioria as reações de redução são realizadas a temperaturas próximas ou superiores a 90 °C) elimina a estrutura diimida, restaurando então a dupla ligação.^[39]

Outros mecanismos são propostos para a redução dos demais grupos oxigenados, porém ainda existem inúmeras controvérsias em relação a estes. A eficiência total da reação de redução pode ainda gerar um efeito de *doping* nos rGOs, sendo este caracterizado principalmente por átomos de nitrogênio ou alguns outros heteroátomos, presentes na cadeia gráfica após a redução, conforme ilustrado na Figura 06.

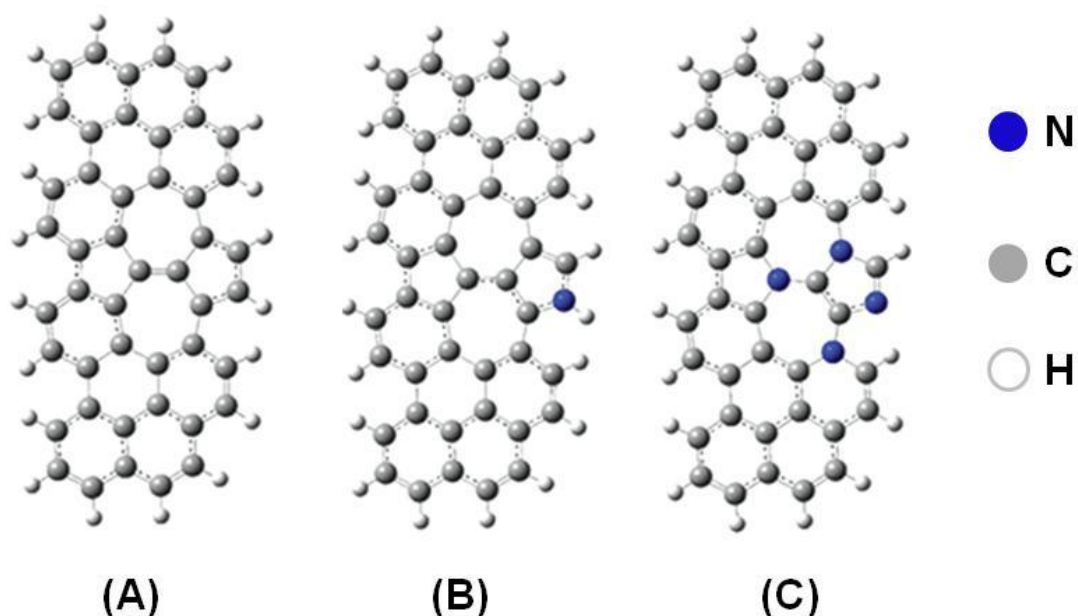


Figura 06. Esquema ilustrativo de *doping* no rGO: (A) rGO puro, (B) rGO pouco dopado e (C) rGO com maior nível de dopagem.

Esta dopagem pode ser benéfica ou não ao rGO/grafeno, como descrito por Zhou e colaboradores,^[40] que observaram através de efeitos de dopagem do grafeno a mudança deste material do estado condutor para o isolante. Já Kang e colaboradores^[41] obtiveram um incremento na condutividade dos filmes de grafeno produzidos através da dopagem destes com AuCl_3 .

Mesmo com as desvantagens apresentadas, os rGOs sintetizados através desta rota (esfoliação química do grafite *bulk*) são empregados em diferentes áreas, como por exemplo, sistemas de purificação de água,^[42] como materiais suportes para eletrodos com propriedades bactericidas,^[43] como eletrodos luminescentes,^[44] dispositivos fotovoltaicos,^[45] sensores,^[46] OLEDs,^[47] supercapacitores,^[48] e como eletrodos transparentes.^[31, 49]

1.2 Filmes finos

Os filmes finos se apresentam como materiais cruciais no desenvolvimento e utilização de novos componentes, como em diversos dispositivos eletrônicos, células solares e OLEDs.^[50-52] Estes normalmente atuam em conexões de regiões ativas do dispositivo, na comunicação entre os dispositivos, como fonte dopante, entre outros. Dependendo de sua área de atuação estes podem ser condutores, semicondutores, ou isolantes. Os filmes finos normalmente apresentam propriedades diferentes do seu material na forma *bulk*, devido à influência da superfície, onde a relação superfície/volume é muito maior no caso do filme.

O processo de crescimento e deposição dos filmes é sem dúvida uma etapa crucial para a qualidade e empregabilidade deste material, uma vez que caso haja um defeito ou falha nestas etapas, estes filmes podem então apresentar perda de eficiência em sua área de atuação. Em relação às características, além das específicas que os filmes finos devem possuir em virtude de sua aplicação, estes por sua vez ainda devem possuir ao menos uma em comum: uma boa aderência no substrato alvo, ou entre o outro material a ser depositado (no caso de um nanocompósito), uma vez que a baixa aderência pode causar o descolamento do filme causando a perda de eficiência do material.

Quando pensamos em filmes finos para serem utilizados em novos displays, estes materiais precisam apresentar características muito específicas, como elevada

transparência e resistividade. Quando tais características encontram-se presentes, estes são denominados eletrodos transparentes condutores (ETCs).

Dentre os materiais utilizados como ETCs o óxido de estanho dopado com óxido de índio (ITO) é o mais amplamente utilizado. Este apresenta como principais vantagens uma elevada transmitância (90-97%) e baixa resistência de folha ($0,5-100 \Omega/\square$). Entretanto seu elevado custo (principalmente devido à baixa concentração de índio na crosta terrestre), e sua baixa aderência em substratos flexíveis, além de suas características quebradiças quando submetidos à tensão, faz com que a substituição do mesmo seja necessária.^[53-54] Seguindo algumas tendências tecnológicas pode-se notar que nos dias atuais os dispositivos optoeletrônicos requerem maior leveza, baixo custo, flexibilidade e a possibilidade de síntese em grande escala, fatores que inviabilizam a utilização do ITO nesses dispositivos.

Existem vários materiais que são considerados candidatos em potencial na substituição do ITO, dentre eles alguns filmes finos de polímeros condutores,^[55] de nanofios metálicos,^[56-57] de outros óxidos dopados,^[58] de nanotubos de carbono^[51, 59-60] e de grafeno.^[61-63]

1.2.1 Filmes finos de grafeno

Filmes finos de grafeno podem apresentar, em teoria, todas as características necessárias para serem utilizados como ETC, uma vez que o grafeno apresenta elevada transmitância, altas condutividades e flexibilidade, conforme observado na Figura 07.

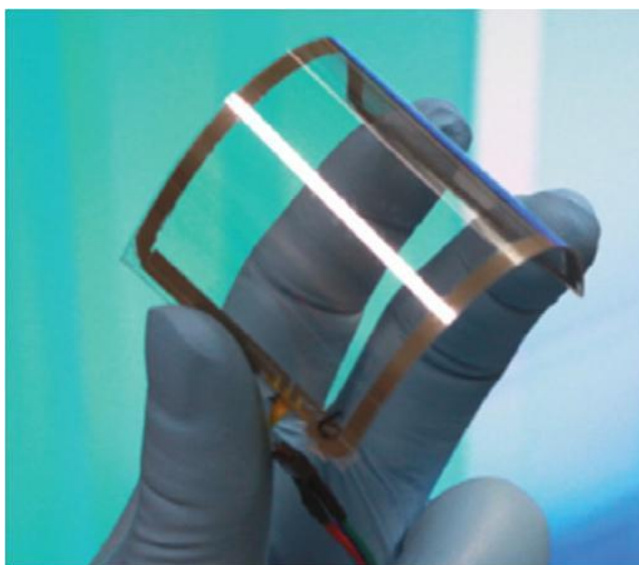


Figura 07. Filme fino, transparente e flexível de grafeno (adaptado da referência^[30]).

Quando comparados com outros materiais nota-se quanto este material pode ser um viável na formação de filmes finos devido a sua estabilidade, transparência, condutividade e custo. A Tabela II, trás uma comparação concisa de filmes de grafeno com demais materiais.

Tabela II. Comparação de diversos filmes de materiais com filmes de grafeno.^[64]

Material	Espessura (nm)	Transparência (%)	Rs (Ω/\square)	Custo
ITO	100~200	>90	10~25	120\$/m ²
PEDOT:PSS	15~33	80~88	65~176	2,3\$/mL
Nanofios de Prata	~160	92	100	40\$/m ²
Nanotubos de carbono	7	90	500	35\$/m ²
Grafeno	0,34	90	~35	45\$/m ²

Através de diferentes métodos de obtenção, deposição e ou transferência e redução, pode-se chegar a filmes finos transparentes e condutores de grafeno. Por exemplo, Kasry e colaboradores^[65] obtiveram filmes de grafeno pelo método de CVD sobre substratos de cobre, que posteriormente foram transferidos para substratos de quartzo. Os filmes obtidos foram dopados quimicamente e apresentaram valores de transmitância superiores a 90% e resistência de folha de aproximadamente $90 \Omega.\square^{-1}$, fazendo deste material um possível substituto dos eletrodos convencionais.

Wang e colaboradores,^[66] utilizando a técnica de esfoliação do grafite *bulk*, obtiveram ETCs através da deposição de dispersões de GO sobre substratos rígidos (utilizando a técnica de *dip coating*), seguido de redução térmica em diferentes temperaturas, formando ETCs de rGO, com condutividade de 500 S.cm^{-1} e transmitância de 70%. A utilização de dispersões de GO seguidas de redução química ou térmica está se tornando cada vez mais frequente, devido à alta estabilidade destas dispersões, que permite a confecção de filmes homogêneos, e também devido às diversas técnicas de deposição de rGO nos diferentes substratos. ^[6-7, 61, 66-69]

Zhu e colaboradores^[67] prepararam filmes de GO através de dispersões com diferentes concentrações, que foram posteriormente reduzidos quimicamente, formando filmes de rGO com valores de transmitância de 87 e 96% e resistência de folha de 11,3 e 31,7 $\text{K}\Omega.\square^{-1}$, respectivamente. Eda e colaboradores^[61] obtiveram ETCs flexíveis de rGO, utilizando dispersões de GO filtradas em uma membrana de P_2O_5 . Os

filmes de GO foram transferidos para os substratos alvo e em seguida foram reduzidos química e/ou termicamente. Os ETCs apresentaram transmitância elevada, juntamente com valores elevados de resistência de folha (variando de 10^6 à $10^{10} \Omega \cdot \square^{-1}$).

Utilizando o HI como forte agente redutor, Pei e colaboradores^[70] obtiveram filmes de rGO com uma razão C/O igual a 12 e transmitância igual a 85%, mas o valor de resistência de folha obtido, de $1,6 \text{ k}\Omega \cdot \square^{-1}$, ainda pode ser considerado baixo para a utilização em ETCs.

Como observado nos exemplos utilizando rGO descritos anteriormente, e que é uma constante nos trabalhos publicados sobre o tema, os filmes finos e puros de rGO não apresentam as características ideais para serem considerados bons ETCs, como o ITO. Apesar de apresentarem sempre elevada transparência (90% de transmitância), as resistividades (normalmente expressas na forma de resistência de folha – R_s) são sempre muito elevadas (na ordem de $\text{K}\Omega \cdot \square^{-1}$), o que inviabiliza a maior parte das aplicações práticas (somente para comparação os filmes de ITO apresentam transmitância $> 90\%$ e $R_s < 100 \Omega \cdot \square^{-1}$). Isso pode ser facilmente explicado pelos efeitos de resistência de contato entre os filmes de grafeno e os contatos metálicos presentes nos dispositivos comerciais, pela alta resistência de junção entre as folhas de grafeno presentes nos filmes, e pelos defeitos nas estruturas do grafeno provenientes do método de síntese. Com isso a condutividade dos filmes de grafeno, que deveria se propagar de modo bidimensional, passa a se propagar de modo tridimensional, acarretando numa perda de eficiência, ou aumento na resistência de folha do mesmo.^[71]

Uma das formas encontradas para minimizar estes problemas consiste na preparação de (nano)compósitos contendo grafeno. Neste trabalho, optou-se pela preparação de nanocompósitos de rGO na forma de filmes finos e condutores com polianilina (PAni) e com nanofios metálicos de cobre (CuNWs) e de prata (AgNWs). Algumas características destes materiais serão detalhadas a seguir.

1.3 Polianilina e seus nanocompósitos com grafeno

Os polímeros condutores representam uma classe de materiais poliméricos com propriedades eletroquímicas, eletrônicas e óticas muito interessantes. Esses materiais tiveram sua “descoberta” no ano de 1976 no laboratório do cientista japonês

H. Shirakawa. Segundo relatos, através de um erro experimental na síntese do poliacetileno, obteve-se um material polimérico com uma condutividade nunca antes observada. No ano de 1977, os cientistas A. MacDiarmid, A. Hegger e H. Shirakawa realizaram a síntese do poliacetileno na presença de iodo, e assim ao invés de obter um pó de coloração preta, obtiveram um filme de coloração dourada e com condutividade considerável.^[72]

A descoberta do poliacetileno condutor mostrou que não havia motivos para que um polímero orgânico não pudesse ser utilizado como condutor elétrico. Desta forma, outros polímeros condutores foram preparados.^[73] Devido à descoberta e desenvolvimento desses novos materiais, os três pesquisadores anteriormente citados ganharam o Prêmio Nobel de Química no ano 2000.

Um dos polímeros condutores que apresentam grande destaque é a polianilina (PAni). Este foi o primeiro desta classe de polímeros a ser preparada, reportado em 1842 como *aniline black*.^[74] Nesse trabalho, porém, observou-se somente a aplicabilidade da mesma como corante. Em 1980 esse polímero teve pela primeira vez suas propriedades elétricas reportadas.^[75]

A PAni consiste em um polímero conjugado que pode existir em diferentes formas, o que a difere quanto às propriedades químicas e físicas.^[76] A unidade de repetição, ilustrada na Figura 08, é composta por uma porção que contém dois anéis aromáticos benzenóides (porção reduzida, y) e uma porção que possui um anel benzenóide e um quinóide (porção oxidada, $1-y$), nas quais o átomo de nitrogênio participa da conjugação do sistema e é o responsável pela variação de carga nas cadeias por protonação. A proporção das unidades reduzidas e oxidadas resulta em três estados de oxidação distintos, claramente detectados pela voltametria cíclica e por suas propriedades eletrocromáticas,^[77] observada na Figura 09: leucoesmeraldina (cor amarela), estado mais reduzido; esmeraldina (cor verde), estado intermediário; e pernigranilina (cor violeta), estado mais oxidado. Todas as estruturas (esquemáticamente ilustradas na Figura 10) podem ser protonadas em maior ou menor grau, sendo estas chamadas de sais, enquanto que as formas não-protonadas são denominadas bases.

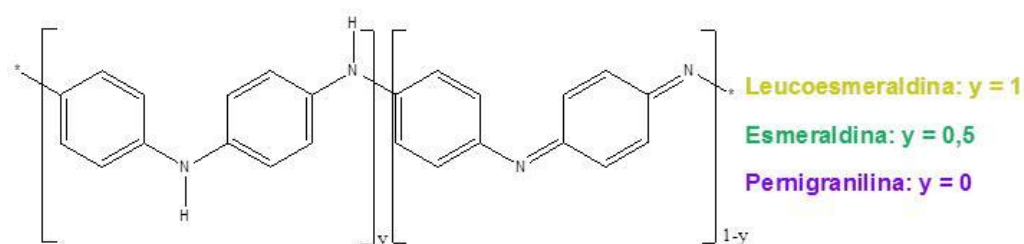


Figura 08. Unidades de repetição da PANi na forma de base.

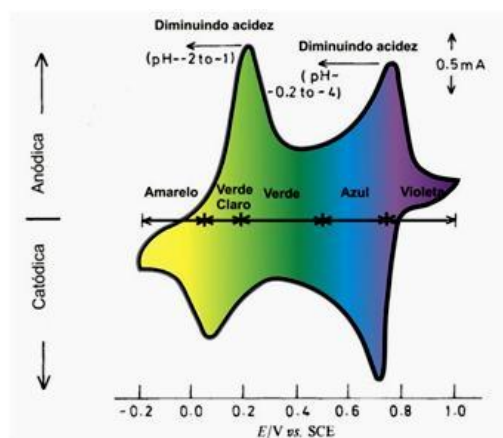


Figura 09. Voltamograma cíclico da PANi, ilustrando as diferentes cores obtidas em função da variação do potencial aplicado.

A forma mais condutora da PANi corresponde à forma protonada da base esmeraldina, chamada de sal esmeraldina. De uma forma geral, o processo químico que resulta na transformação de uma forma pouco condutora para uma mais condutora em um polímero condutor recebe o nome de *doping*, em analogia aos semicondutores. Uma das principais diferenças entre este polímero e os demais, é o seu mecanismos de dopagem, que ocorre através da protonação, conforme observado na Figura 10. A dopagem da PANi pode ocorrer através de diversos ácidos por uma reação redox interna, isto é, sem alteração no número de elétrons π do polímero, apresentando a vantagem de ser reversivelmente desprotonada. Sais de metais de transição e agentes redutores fortes também podem ser utilizados como dopantes.^[78] A protonação da base esmeraldina promove um grande aumento na condutividade destes materiais, chegando a valores superiores a 1 S.cm^{-1} , valores estes comparados a materiais semicondutores.^[76]

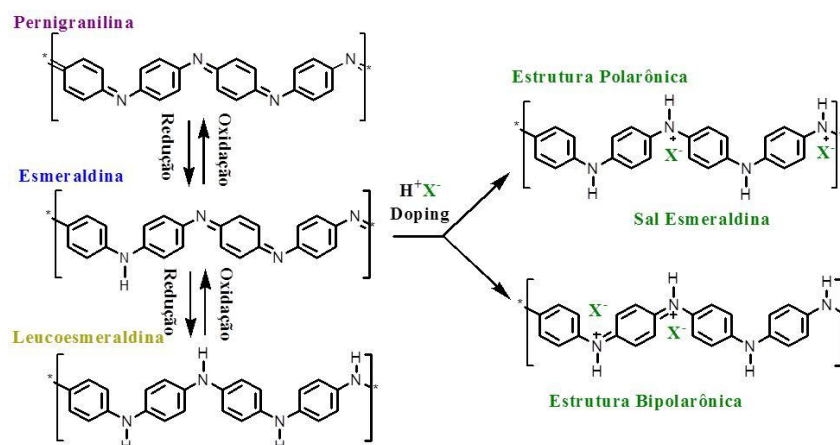


Figura 10. Estruturas da PAni e seus processos de transformação.

A forma condutora da PAni apresenta dois tipos de portadores de carga, os pôlarons e bipôlarons, cujas estruturas estão representadas na Figura 10. O Pôlaron pode ser descrito como um íon radical com carga unitária e de spin $\frac{1}{2}$, associado a uma distorção no retículo e a estados localizados no *band-gap* do semiconductor.^[79-80] Em seu processo de formação, a banda de valência permanece preenchida e a banda de condução vazia, e não há o surgimento de um caráter metálico, uma vez que o nível parcialmente ocupado está localizado no *band-gap*. Quando há a remoção de outro elétron da mesma cadeia polimérica do pôlaron, têm-se então o bipôlaron, que é representado como um di-cátion com spin zero.^[73] A Figura 11 ilustra o modelo de bandas para um polímero condutor para a formação de um pôlaron (A) e um bipôlaron (B).

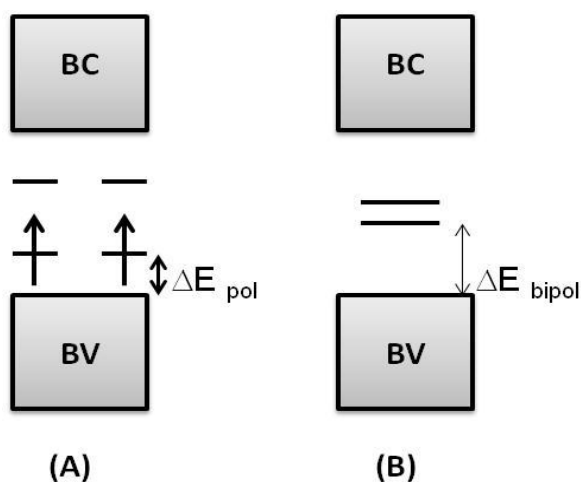


Figura 11. Modelo de bandas para um polímero condutor na formação de pôlarons (A) e bipôlarons (B). BV= banda de valência; BC= banda de condução.

Uma das grandes vantagens apresentadas pela PAni é a sua versatilidade, atrelada a diferentes formas de síntese, tais como:

1. dispersões coloidais:^[76] no qual a PAni é produzida em forma de pó através de polimerização oxidativa em meio ácido;

2. emulsões:^[81-82] onde o monômero é disperso na fase aquosa formando uma emulsão e esta é estabilizada com ajuda de um surfactante para a realização da reação de polimerização;

3. polimerização interfacial:^[83-84] a polimerização é realizada em dois meios imiscíveis (sol. ácida de HCl ou H₂SO₄ e tolueno);

4. polimerização em solução:^[85] a anilina é polimerizada em solução utilizando diferentes agentes oxidantes;

5. eletropolimerização:^[86] utilizando técnicas eletroquímicas (galvânica ou voltamétrica) para polimerizar a anilina em um eletrólito específico.

As sínteses da PAni são em sua grande maioria químicas, através da reação de oxidação do monômero anilina, onde o agente oxidante mais utilizado é o persulfato de amônio (PSA). A reação de polimerização ocorre em meio ácido, visando auxiliar a solubilização da anilina em meio a solução. As possíveis variações nas rotas sintéticas acarretam em diferenças na morfologia e/ou nas propriedades do polímero, como por exemplo, a razão molar entre o monômero e o agente oxidante, sendo esta denominada parâmetro K. Através de variações no parâmetro K pode-se obter PAni mais ou menos condutoras, sendo o melhor valor deste parâmetro, para a condutividade, igual a 2 quando utilizado o PSA como agente oxidante.^[87]

A síntese da PAni (na forma de sal pernigranilina) consiste em geral em 3 etapas distintas, esquematicamente ilustradas na Figura 12:

1. oxidação do monômero: esta etapa envolve a formação do cátion radical anilínio pelo agente oxidante;

2. acoplamento do cátion radical: esta etapa consiste no acoplamento do cátion radical nas posições *para* em –N. Após a reação de acoplamento, ocorre então a rearomatização;

3. propagação da cadeia: consiste exclusivamente na oxidação de um dímero seguido de um novo acoplamento com outro monômero.

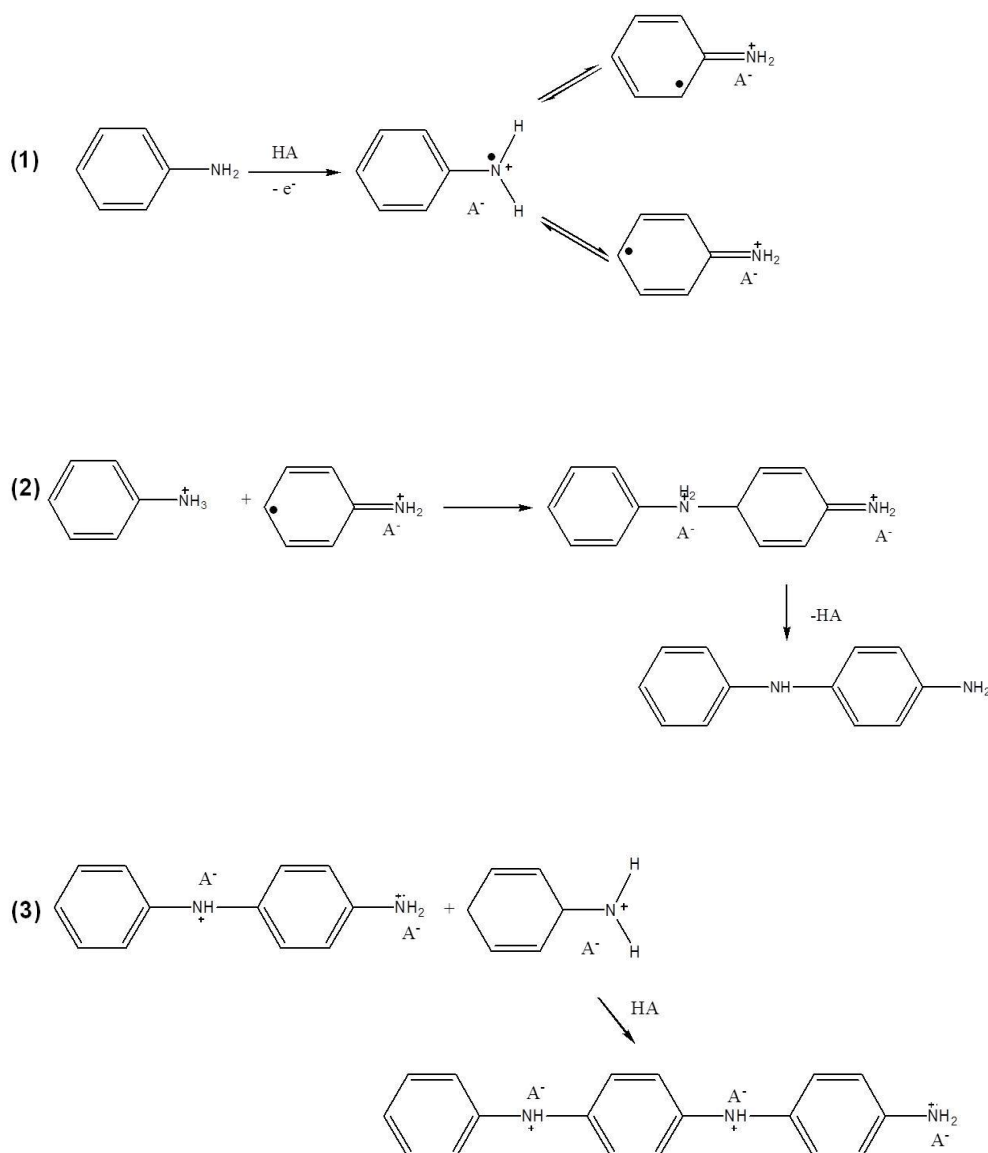


Figura 12. Esquema de polimerização oxidativa da PAni na forma de sal pernigranilina.^[88]

Após a síntese da PAni na forma de sal pernigranilina, esta por sua vez é reduzida pela anilina que resta no meio reacional, formando então a sal esmeraldina (espécie de PAni de cor verde e condutora).

Existem várias aplicações tecnológicas possíveis desenvolvidas para polímeros condutores, em especial para a PAni, devido às suas propriedades, em particular, estabilidade química, facilidade de dopagem e à sua condutividade elétrica. As principais áreas de aplicação desse polímero conjugado são como eletrodos modificados, como diodos emissores de luz (onde a PAni é utilizada como eletrodo injetor de carga), agentes de proteção a corrosão, agente de eliminação de cargas

estáticas em microeletrônica, sensores químicos e biológicos, músculos artificiais, membranas seletivas, entre outros.^[89]

Dentre as várias aplicações envolvendo PANi, um campo bastante promissor é na área de nanocompósitos, onde diferentes nanomateriais são incorporados à estrutura da PANi visando um aumento/modificação nas suas propriedades devido a efeitos sinérgicos entre os componentes. Assim, nanocompósitos entre PANi e nanotubos de carbono,^[90-91] fulerenos,^[92] nanopartículas metálicas,^[93-94] outros polímeros^[95-97] dentre outros, vem sendo relatados, caracterizados e utilizados em diferentes sistemas e dispositivos.

No que diz respeito à nanocompósitos entre grafeno e PANi, existem nos dias atuais um número considerado de trabalhos, onde de forma geral a síntese destes se dá através de três vias distintas: i) mistura direta dos dois materiais sintetizados; ii) polimerização eletroquímica, que pode ser através da polimerização eletroquímica da anilina sobre filmes finos de grafeno ou através da polimerização eletroquímica da anilina juntamente com a redução do óxido de grafeno (GO) disperso no eletrólito; iii) polimerização química *"in-situ"* com a polimerização química da anilina na presença de grafeno ou pela polimerização química da anilina juntamente com a redução do óxido de grafeno.

De forma geral o produto final destas sínteses se apresenta na forma de pó. As aplicações descritas até o momento se resumem quase que exclusivamente para utilização como supercapacitores. Por exemplo, Wang e colaboradores^[98] sintetizaram através da polimerização anódica da PANi em meio a papéis de rGO, compósitos flexíveis com propriedades capacitivas. Os materiais obtidos apresentaram capacitância específica de 233 F.g⁻¹ e 135 F.cm⁻³. Segundo os autores, esses valores superam muitos outros trabalhos envolvendo eletrodos de carbono flexíveis, podendo ser considerado um material promissor para tal aplicação. Utilizando a técnica de mistura direta do rGO e PANi também pode-se gerar nanocompósitos com efeitos capacitivos, conforme observado por Wu e colaboradores^[99] que após filtrarem uma dispersão contendo rGO e nanofibras de PANi, obtiveram filmes flexíveis desse compósito. Este material apresentou valores de capacitância específica de 210 F.g⁻¹ e condutividade de 5,5x10² S.cm⁻¹ para compósitos com 44% de rGO.

Apesar de todos os trabalhos promissores relacionados a nanocompósitos entre rGO e PANi na forma de pó, esta característica do produto final inviabiliza e/ou dificulta a utilização destes materiais em diversas aplicações, uma vez que muitos dispositivos necessitam de uma deposição homogênea na forma de filmes finos,

necessitando então de uma etapa de processamento pós-síntese, como por exemplo, em dispositivos óptico-eletrônicos ou eletrodos transparentes e condutores.

Bai e colaboradores^[100] prepararam soluções estáveis de rGO e PAni sulfonada e através desta obtiveram filmes deste nanocompósito através da técnica de *drop casting*. Estes filmes apresentaram condutividade após oxidado no valor de $0,2 \text{ S.cm}^{-1}$. Apesar de baixo, este trabalho apresentou pela primeira vez a possibilidade de se obter filmes finos e condutores de nanocompósitos rGO/PAni.

1.4 Nanofios metálicos e seus nanocompósitos com grafeno

Um fio metálico pode ser definido como uma estrutura de um determinado metal ou liga metálica estendida em uma direção (longitudinal) e fortemente confinada em outras duas (largura e altura).^[101] Quando a largura e a altura se encontram em escalas nanométricas, esses materiais passam a ser denominados como nanofios metálicos (NW). Como a grande maioria dos nanomateriais, os nanofios metálicos podem ser obtidos através de duas classes de síntese distintas: *top-down* que englobam principalmente técnicas de litografia,^[102-104] ou *bottom-up* com destaque para as técnicas solvotermiais,^[105] hidrotermais^[106] e métodos de crescimento em ambientes confinados.^[107]

Estes materiais passaram a ter grande interesse após a descoberta dos nanotubos de carbono,^[108] e devido às características intrínsecas decorrentes do confinamento de elétrons em estruturas nanométricas (materiais unidimensionais), os NWs têm sido considerados candidatos para serem aplicados como condutores de eletricidade^[109] e calor,^[110-111] catalisadores,^[112] sensores,^[113] entre outros. Uma das aplicações em que eles mais se destacam é na sua utilização em filmes transparentes e condutores. Como por exemplo, o trabalho de Rathmell e colaboradores^[114] que obtiveram filmes finos e condutores através da síntese química de nanofios de cobre (CuNWs) dispersos em solução, seguidos de deposição^[115] sobre substratos flexíveis de polietileno tereftalato (PET), onde variando a concentração de CuNWs, foi possível variar a densidade deste material, obtendo filmes com diferentes transmitâncias e resistências de folha, conforme observado na Figura 13.

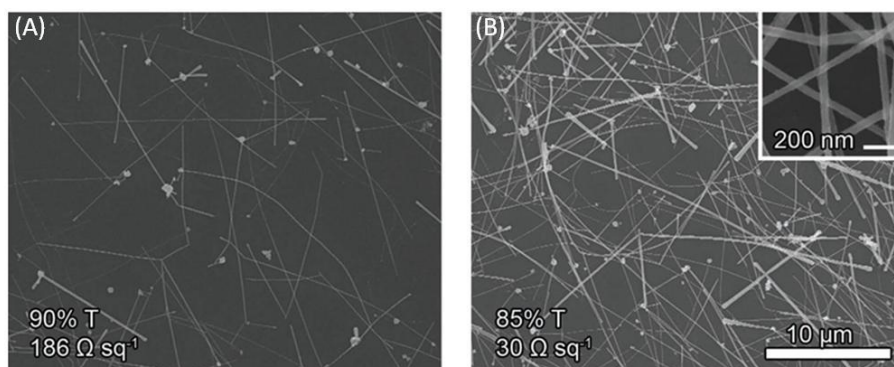


Figura 13. Imagens de MEV de filmes de CuNWs quimicamente sintetizados com diferentes concentrações e depositados em substratos de Si/SiO₂, (adaptado da ref. ^[114]).

Lyons e colaboradores^[116] sintetizaram NWs de ouro (AuNWs) através da técnica de crescimento em ambiente confinado e após isso dispersaram esses NWs em diclorometano. Essa dispersão foi filtrada formando redes de NWs. Variando o volume de material filtrado foi possível variar a densidade de ouro nas redes, que foram transferidas para substratos de PET, formando ETCs flexíveis. Os resultados obtidos tanto para os CuNWs quanto AuNWs, mostram que a utilização destes materiais pode ser bastante promissora como materiais substitutos do ITO.

Apesar de bons resultados demonstrados para os filmes de NWs, estes apresentam alguns problemas, tais como a fácil oxidação dos metais ao ar,^[117] elevada rugosidade, baixa aderência e presença de espaços vazios nos filmes^[43]. Visando diminuir esses problemas, alguns pesquisadores passaram a sintetizar filmes finos de nanocompósitos entre os NWs e o grafeno, como demonstrados por Kholmanov e colaboradores^[118] que depositaram filmes do material carbonáceo crescidos pelo método de CVD sobre nanofios de prata depositados em diferentes substratos através da técnica de spin-coating. O filme transparente obtido pela interação entre esses dois materiais apresentou um decréscimo na resistência de folha quando comparado a filmes de grafeno puro. A minimização dos efeitos causados pelos defeitos presentes nos filmes de grafeno foi obtida através da atuação dos nanofios como pontes no transporte de carga, enquanto que o grafeno atua como um agente de diminuição no efeito de junção entre os NWs.

Os resultados obtidos nesse trabalho mostram claramente a viabilidade da utilização desses nanocompósitos como possíveis substitutos dos materiais condutores convencionais.

2. Objetivos

Este trabalho tem como objetivo principal obter, caracterizar e estudar as propriedades de filmes finos transparentes e condutores baseados em grafeno, como único componente ou em nanocompósitos com PANi, CuNWs e AgNWs, utilizando diferentes metodologias.

Especificamente pretende-se alcançar os seguintes objetivos:

- i. sintetizar rGO através da esfoliação química do grafite *bulk*, utilizando duas rotas diferentes e com duas fontes diferentes de grafite;
- ii. preparar e caracterizar, através de técnicas espectroscópicas, morfológicas e eletroquímicas, o rGO tanto na forma de pó quanto na forma de filme fino;
- iii. preparar e caracterizar filmes finos, transparentes e condutores de grafeno a partir do desenvolvimento de uma nova rota de preparação denominada método mecanoquímico;
- iv. preparar e caracterizar nanocompósitos de rGO/PANi, na forma de filmes finos, através do método de polimerização interfacial;
- v. preparar e caracterizar nanocompósitos de rGO/CuNWs e rGO/AgNWs;
- vi. Estudar a viabilidade da utilização de todos os filmes finos preparados de acordo com os itens anteriores como eletrodos transparentes condutores.

3. Procedimentos Experimentais

3.1 Síntese do óxido de grafite (Gr-O)

Neste projeto foram utilizadas duas rotas diferentes para a síntese do Gr-O, sendo uma específica para síntese de filmes finos de rGO (Gr-O-2). Variaram-se também as fontes de grafite utilizadas em cada rota. As sistemáticas de ambas as rotas estão descritas a seguir:

3.1.1. Obtenção do Gr-O-1

Em um balão de fundo redondo de 500 mL foram adicionados 2 g de grafite (Graflake, 90%, $\leq 150 \mu\text{m}$ - Nacional de Grafite), 1 g de NaNO_3 (Vetec) e 46 mL de H_2SO_4 (Vetec - 96%) sob forte agitação e baixa temperatura (banho de gelo) durante 15 minutos. Após esse tempo foram adicionados lentamente 6 g de KMnO_4 (Merck) e deixados sob agitação vigorosa por 75 minutos. Após essa etapa foram adicionados lentamente 92 mL de água destilada. O sistema ficou sob agitação durante 10 minutos, e em seguida foram adicionados 280 mL de água destilada quente ($\sim 100^\circ\text{C}$). Por fim foram adicionados 10 mL de solução aquosa de H_2O_2 (Vetec - 30%) e a mistura final foi deixada sob agitação durante 30 minutos. A mistura foi então filtrada e lavada com 200 mL de uma solução aquosa de HCl (10% m.m^{-1}) e em seguida com água destilada por várias vezes. O sólido obtido então foi seco a 60°C por 24 horas e será denominado **Gr-O-1**.^[23]

3.1.2. Obtenção do Gr-O-2

Em um balão de fundo redondo de 500 mL foram adicionados 1 g de grafite (SP1-Bay Carbon, 98%, $\leq 30 \mu\text{m}$) e 60 mL de H_2SO_4 (Sigma - 96%) sob agitação e baixa temperatura (banho de gelo) durante 15 minutos. Em seguida foram adicionados lentamente 3,5 g de KMnO_4 (Sigma-Aldrich) e o sistema retirado do banho de gelo e deixado sob agitação por mais 120 minutos. Passado esse tempo, o balão foi colocado novamente em banho de gelo e 200 mL de água destilada foram adicionados lentamente. Após a diluição, uma porção de solução aquosa de H_2O_2 (Fisher Scientific - 30% m.m^{-1}) foi adicionada ao sistema. A dispersão foi então filtrada a vácuo e em seguida o sólido obtido foi lavado com diversos solventes: 500 mL de água destilada; 250 mL de uma solução aquosa de HCl (10%); 500 mL de etanol (Fisher Scientific); 250 mL de acetona (Sigma-Aldrich) e por fim 100 mL de água destilada novamente. Após a lavagem o sólido foi mantido no filtro de Büchner por até 5 dias, e o material

seco foi mantido sempre em um dessecador com vácuo. O material resultante deste procedimento será definido como **Gr-O-2**.^[119]

3.2 Preparação da dispersão e deposição de óxido de grafeno (GO)

A dispersão de óxido de grafeno a partir do óxido de grafite **Gr-O-1** (aqui denominado **GO-1**) foi realizada adicionando o **Gr-O-1** em água na proporção de 1 mg para cada mL utilizando banho de ultrassom (Unique USC- 37 kHz, 154 W) durante 30 minutos. A dispersão formada então foi centrifugada a 3000 rpm durante 90 minutos. Obteve-se uma dispersão de cor marrom, característica para esse tipo de material.^[24]

A dispersão de óxido de grafeno a partir do óxido de grafite **Gr-O-2** (aqui denominado **GO-2**) foi realizada em diferentes concentrações (0,1, 0,3, 0,5, 0,7, 0,85 e 1 mg.mL⁻¹). Para tal a massa adequada de **Gr-O-2** foi dispersa em água sobre forte agitação magnética por 03 horas. Após esse período as soluções formadas foram então colocadas em um banho de ultrassom por no máximo 45 minutos resultando em dispersões de cor marrom. As diferentes dispersões formadas (com diferentes concentrações de **GO-2**) foram depositadas sobre substratos de vidro previamente limpos com solução piranha (3H₂SO₄:1H₂O₂ (30% m.m⁻¹)) através da técnica de spin-coating a uma velocidade de rotação de 4000 rpm e tempo de 2 minutos, gerando portanto 6 diferentes filmes, com quantidades crescentes de **GO-2**.

Utilizando a mesma sistemática anterior, filmes de **GO-2** foram também depositados através da técnica de spin-coating sobre substratos de alumínio (lado fosco do papel alumínio) fixados sobre substratos de vidro, utilizando diferentes concentrações de **GO-2**.

3.3 Síntese do grafeno (rGO)

Para síntese do rGO a partir do **GO-1**, foi utilizado o método de redução com NaBH₄, na proporção de 1 mL de dispersão aquosa de óxido de grafeno para 4 mg de NaBH₄ (Merck). Essa redução ocorreu em refluxo a 125 °C por 180 minutos. O sólido preto formado (aqui denominado **rGO-1**) foi então filtrado, lavado diversas vezes com água destilada e seco a 100 °C por 24 horas.

Foram preparados filmes de **rGO-1** através do método interfacial. Esses filmes foram utilizados como referência em alguns experimentos. Para isso, uma massa de **rGO-1** (0,6 mg) foi dispersa em 20 mL de tolueno por 60 min. Esta dispersão foi adicionada a um balão contendo 30 mL solução aquosa de HCl (1 mol.L⁻¹), e deixada

sob agitação magnética durante 22 horas. Um filme de **rGO-1** foi formado na interface água/tolueno, que foi depositado sobre um substrato de vidro de acordo com o procedimento que será detalhado no item 3.5.

A preparação do rGO a partir do **GO-2** foi realizada em duas formas diferentes:

i. utilizando os seis diferentes filmes de **GO-2** depositados sobre substratos de vidro (item 3.3), que foram colocados dentro de um frasco com tampa aquecido a 100 °C e mantidos sob vácuo. Vapores de $N_2H_4.H_2O$ (Sigma-Aldrich - 62%) foram injetados dentro dessa câmara constantemente. O sistema foi mantido por 24 horas e o produto final consistiu em filmes finos de **rGO-2** depositados sobre vidro. Após a redução os filmes foram tratados termicamente a 400 °C por 1 hora sob uma atmosfera de 95% argônio e 5% hidrogênio, buscando reduzir ainda mais o material. Os seis diferentes filmes obtidos aqui, a partir das diferentes concentrações das soluções de **rGO-2** descritos no item 3.3, serão tratados por **rGO-2-1**, **rGO-2-2**, **rGO-2-3**, **rGO-2-4**, **rGO-2-5**, e **rGO-2-6**, em ordem crescente de concentração de **GO-2**, respectivamente;

ii. a segunda metodologia utilizada foi depositando primeiramente o **GO-2** em substratos de alumínio, e seguidos de redução onde mesma ocorreu através da formação de hidrogênio nascente.^[120] Estes filmes de **GO-2** tiveram uma camada de polimetacrilato de metila (PMMA) (em clorobenzeno 20 mg.mL⁻¹), depositados sobre eles através da técnica de spin-coating a uma velocidade de 4500 rpm por 60 segundos, e em seguida foram aquecidos a 70 °C por 30 minutos para cura e secagem da solução polimérica, formando um sistema aqui denominado **Al/GO-2/PMMA**. O rGO foi formado na reação entre o alumínio metálico e o ácido clorídrico da seguinte forma: o sistema **Al/GO-2/PMMA** foi colocado em uma solução aquosa de HCl (2 mol.L⁻¹) até todo o consumo da folha do metal (esta reação, será discutida posteriormente). Após redução, obteve-se a formação de um filme de rGO (aqui denominado **rGO-3**) suportado no PMMA (**rGO-3/PMMA**). Este filme foi lavado inúmeras vezes para remoção de resíduos metálicos e de óxidos metálicos e deixado em água para posterior uso. O esquema de síntese dos filmes de **rGO-3/PMMA** está ilustrado na Figura 14. Foram preparados 5 filmes, variando as concentrações de solução **GO-2** (0,1, 0,3, 0,5, 0,85 e 1 mg.mL⁻¹), denominados **rGO-3-1**, **rGO-3-2**, **rGO-3-3**, **rGO-3-4** e **rGO-3-5**.

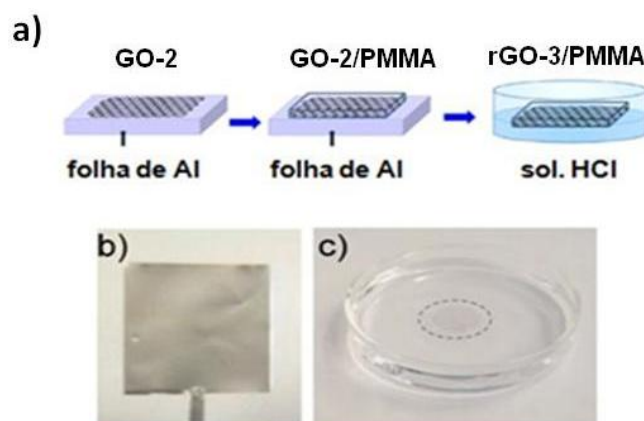


Figura 14. (a) Esquema de redução dos filmes de Al/GO-2/PMMA: (b) Imagem fotográfica do GO-2 depositado sobre alumínio e (c) filme de rGO-3/PMMA flutuando em água.

3.4 Transferência dos filmes de rGO-3 para os substratos alvo

Depois de lavado, o sistema **rGO-3/PMMA**, formado na etapa anterior, foi então retirado cuidadosamente da solução ácida e depositado sobre em filme de AgNWs suportados em PET (gentilmente doado pelo Dr. Tae Young Kim – Korea Electronics Technology Institute). A Figura 15 apresenta o esquema da síntese dos filmes nanocompósitos (A) e foros do filme de **rGO-3/PMMA** suspenso em um anel de metal, após retirado da água (B) e o nanocompósito **PET/AgNW/rGO-3**.

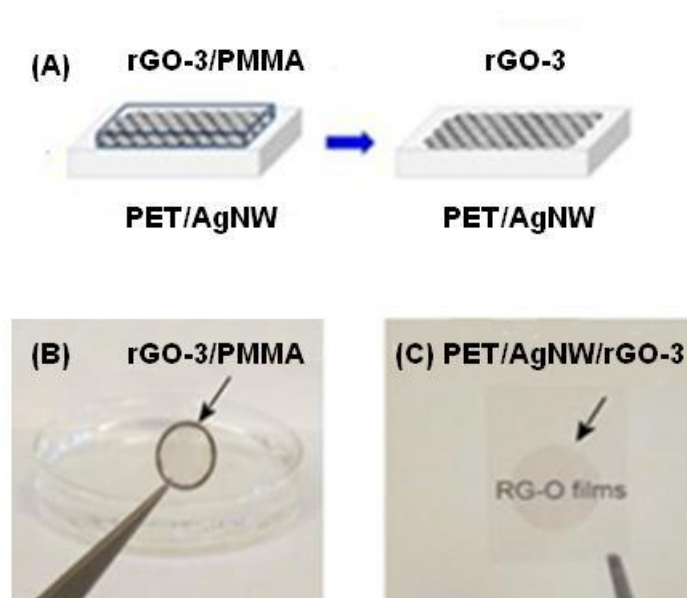


Figura 15. (A) esquema da síntese dos nanocompósitos, (B) imagem fotográfica do filme de rGO-3/PMMA suspenso em um anel metálico e (C) nanocompósito PET/AgNW/rGO-3.

3.5 Filmes de grafeno através do método mecanoquímico (Gr/Mg)

Esta rota de preparação está esquematicamente ilustrada na Figura 16. Uma pequena quantidade de grafite (99,8% da Nacional de Grafite) foi mecanicamente friccionada sobre um pedaço de papel manteiga (10×10 cm) até a formação de uma mancha cinza de aproximadamente 10 cm². O excesso de grafite foi removido do papel com o auxílio de um pincel. Um pedaço de fita de magnésio metálico (5 ou 10×0,5 cm), previamente polido para remoção de impurezas e do óxido de magnésio formado na sua superfície, foi friccionado diretamente na área cinza da folha de papel. Após isso a fita de magnésio, agora mais brilhante e cinza, foi adicionada a um balão de fundo redondo de 10 mL contendo 5 mL de uma solução aquosa de HCl (2 mol.L⁻¹).

A reação entre a fita de magnésio metálico e o HCl provoca uma elevação na temperatura do balão além de liberação de gás hidrogênio. Imediatamente após o fim dessa reação (quando não há mais a presença de pedaços de magnésio metálico em meio à solução ácida) um volume de 5 mL de tolueno foi adicionado ao balão, e esse sistema foi então submetido a banho de ultrassom (Unique USC - 37 kHz, 154 W), em banho de gelo por 90 minutos, onde se observou a formação de uma emulsão cinza. Após este período o sistema foi deixado em repouso até a separação das duas fases (orgânica e aquosa), onde foi possível observar um filme de elevada transparência na interface água/tolueno.

As fases foram cuidadosamente trocadas, com detalhe para a substituição da solução ácida agora por água deionizada. Este processo foi repetido várias vezes. O sistema heterogêneo foi então transferido para um béquer contendo, no fundo, o substrato de interesse. Após a reconstrução do sistema tolueno/filme/água, o substrato foi cuidadosamente retirado em direção ao filme, que foi automaticamente transferido para sua superfície.

Os substratos com filmes de grafeno foram secos em temperatura ambiente, seguidos de um tratamento térmico em mufla a 200 °C por 30 minutos. Para algumas caracterizações o sistema interfacial foi destruído utilizando etanol, para a obtenção de grafeno em pó.

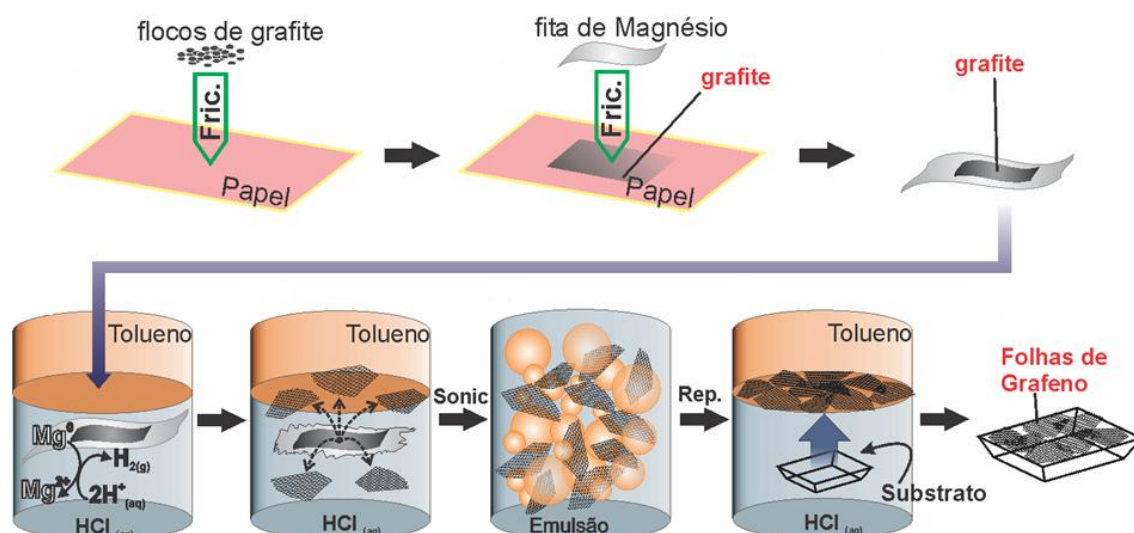


Figura 16. Esquema ilustrativo da metodologia de síntese e deposição de filmes de grafeno através do método mecanoquímico.

3.6 Síntese dos Nanocompósitos rGO-1/PAni

Os nanocompósitos de **rGO-1/PAni** foram sintetizados em sistema contendo dois líquidos imiscíveis (água e tolueno), com base em trabalho desenvolvido no nosso grupo de pesquisa, para síntese de nanocompósitos de PAni e nanopartículas de Ag e PAni e nanotubos de carbono também em sistema bifásico.^[121-122] Foram sintetizados filmes com razões distintas ($m.v^{-1}$) de **rGO-1** e anilina, de acordo com as condições presentes na **Tabela III**.

Tabela III. Condições experimentais para as sínteses de nanocompósitos.

Amostra	m rGO-1 (mg)	V anilina (μ L)	m PSA (mg)
rGO-1/PAni-1/100	0,63	60	38,6
rGO-1/PAni-1/32	0,63	20	12,8
rGO-1/PAni-1/16	0,63	10	6,4
rGO-1/PAni-1/8	0,63	5	3,2
rGO-1/PAni-1/4	0,63	2,5	1,6

PSA – Persulfato de amônio.

Para a síntese dos nanocompósitos foi utilizado o seguinte procedimento: em um erlenmeyer de 25 mL foi adicionada a massa de **rGO-1** em 20 mL de tolueno, e esse conjunto foi submetido a banho de ultrassom (Unique USC - 37 kHz, 154 W) por

60 minutos. Após este período o volume de anilina, bidestilada, foi adicionado ao erlenmeyer, e em seguida esse foi levado ao banho de ultrassom por mais 20 minutos. Paralelamente a isso em um balão de fundo redondo de 100 mL, foram adicionados 30 mL de fase aquosa (solução de HCl 1 mol.L⁻¹) sob agitação magnética controlada (1500 rpm). Para o início da reação, a massa de oxidante, (NH₄)₂S₂O₈ (PSA), foi dissolvida na fase aquosa e em seguida a dispersão **rGO-1**/tolueno foi adicionada ao balão contendo a fase aquosa e o agente oxidante. Essa mistura foi deixada sob agitação (1500 rpm) durante 22 horas. Após este período a agitação foi interrompida e observou-se a formação de um filme na interface água/tolueno. Ambas as fases foram trocadas algumas vezes, removendo os solventes utilizados e adicionando novas porções, e em seguida o filme foi retirado com o auxílio de uma pinça ou fio metálico no substrato desejado, como observado na Figura 17.

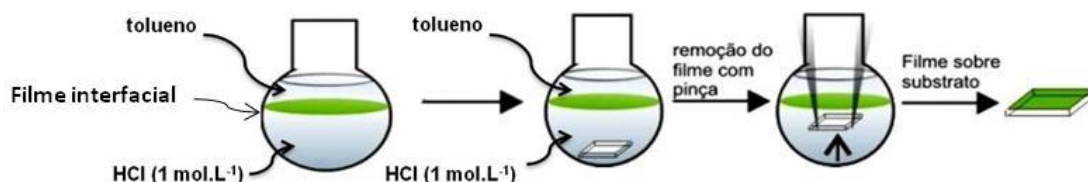


Figura 17. Representação esquemática da retirada dos filmes interfaciais **rGO-1/PAni e posterior deposição dos mesmos nos substratos.**

3.7 Síntese de filmes de PAni

Para serem utilizados como referência em algumas caracterizações, foram sintetizados filmes de polímero (sem o **rGO-1**) utilizando a mesma metodologia de síntese dos nanocompósitos, porém na ausência de grafeno disperso no tolueno. As massas de oxidante e volume de anilina utilizadas foram as mesmos de uma síntese do tipo **rGO-1/PAni-1/100**, presentes na Tabela II, mantendo fixo também os volumes de tolueno e ácido clorídrico.

3.8 Fabricação de filmes de nanofios de cobre (CuNW)

Uma dispersão de nanofios de cobre (NanoForge) na concentração 1 mg.mL⁻¹ em uma solução aquosa contendo 1% de dietil hidroxilamina (DEHA) e 1% de poli(vinil pirrolidona)(PVP), usados respectivamente para prevenir oxidação e aglomeração, foi utilizada como fonte dos CuNWs. Primeiramente essa dispersão foi centrifugada (2000 rpm por 5 minutos) para separação dos nanofios da solução. O solvente utilizado foi então trocado por álcool isopropílico contendo 3% (v.v⁻¹) de N₂H₄.H₂O. Essa operação foi repetida por quatro vezes. Após a quarta troca de solvente o sistema CuNWs/álcool

(1,2 mg.mL⁻¹) foi então colocado em um vórtex por 3 minutos para redispersão dos nanofios.

Através da técnica de spray-coating, os nanofios foram depositados nos substratos alvos (vidro ou Si/SiO₂). Para evitar aglomeração dos nanofios possivelmente causada pela baixa velocidade de evaporação do solvente em condições ambiente, os substratos foram mantidos aquecidos (~60 °C) com o auxílio de uma placa de aquecimento e sob um fluxo contínuo de gás nitrogênio. Cinco diferentes filmes, variando o número de deposições por spray, foram preparados.

3.9 Transferência dos filmes de rGO-2 para os substratos alvo

O sistema **vidro/rGO-2/PMMA** foi colocado em uma placa de petri contendo uma solução aquosa de hidróxido de sódio (1 mol.L⁻¹). Após 24 horas o filme (agora somente de **rGO-2/PMMA**) encontrava-se completamente descolado do substrato de vidro, em seguida esse filme foi lavado sucessivas vezes com água, visando remover qualquer resíduo de base.^[35]

Após a lavagem, o filme de **rGO-2/PMMA** foi então retirado cuidadosamente da solução aquosa e depositado sobre o filme de CuNW previamente preparado. A Figura 18 apresenta imagens fotográficas dos filmes de **rGO-2** e CuNWs antes, durante e depois da transferência (A-C), das dispersões de **GO-2** e CuNW (D) e o esquema da síntese dos filmes nanocompósitos (E).

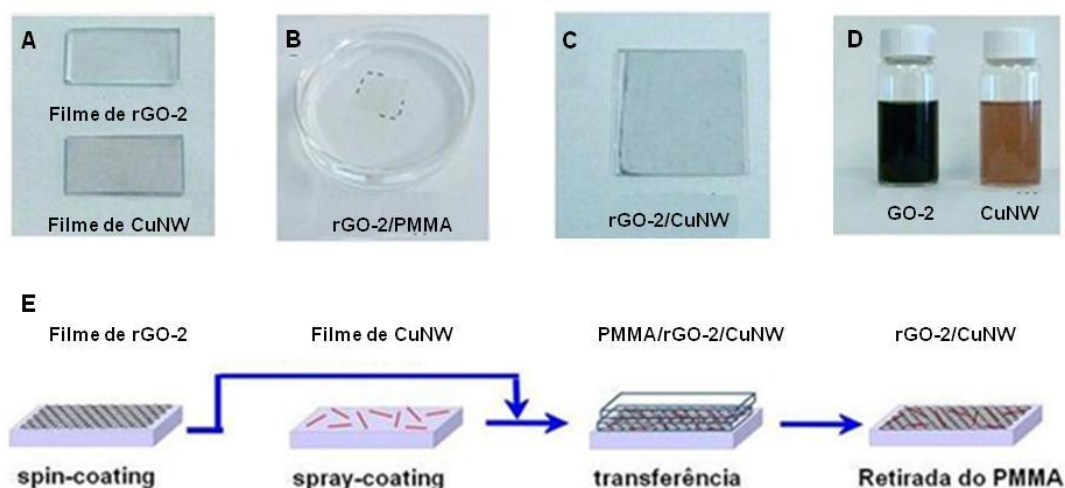


Figura 18. (A) Filmes finos de rGO-2 e CuNW; (B) filme de rGO-2 flutuando em água após descolamento e lavagem; (C) filme híbrido de rGO-2/CuNW suportado em vidro; (D) imagens das dispersões de GO-2 e CuNW e (E) esquema da preparação dos filmes de rGO-2/CuNW.

3.10 Eletrodeposição e estudo das propriedades electrocromicas do azul da Prússia depositados em filmes de rGO-2/CuNWs

Um filme de azul da Prússia (AP) foi depositado electroquimicamente sobre os filmes híbridos de **rGO-2/CuNWs** utilizando como electrólito uma solução aquosa contendo $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ de HCl, $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ de hexacianoferrato de potássio ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) e $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ de cloreto de ferro III (FeCl_3) na razão molar de 1:2:2 respectivamente.^[123-124] Um potencial eléctrico foi aplicado entre o electrodo de trabalho (**rGO-2/CuNW**) e o contra electrodo (Pt), ambos imersos no electrólito. Após alguns segundos um filme homogêneo de AP foi depositado sobre o electrodo de trabalho, formando o sistema agora denominado **rGO-2/CuNW/AP**.

Para avaliar o efeito electrocromico do nanocompósito **rGO-2/CuNW/AP** foi utilizada uma cela electroquímica na mesma configuração que a anterior, porém agora com electrólito contendo uma solução aquosa 1 mol.L^{-1} de cloreto de potássio (KCl). Foram aplicados potenciais variando de +0,2 a -0,6 V vs Ag/AgCl.

3.11 Caracterizações dos materiais

3.11.1 Espectroscopia Raman

Os espectros foram obtidos em um espectrofotómetro Renishaw, acoplado a um microscópio ótico de resolução espacial de $1 \text{ }\mu\text{m}$ (lente de 50x). Duas linhas de excitação foram utilizadas, laser de He-Ne (632,8 nm) e Ar (514,5 nm). A potência utilizada foi menor que 1 mW. Para cada amostra, ao menos 10 espectros foram obtidos em diferentes regiões dos filmes.

3.11.2 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e no modo de refletância total atenuada (ATR)

Os espectros de transmissão foram obtidos em um espectrofotómetro FTIR Bomem, com resolução de 4 cm^{-1} . Foram acumulados 64 espectros para cada medida. As amostras foram preparadas em pastilhas de KBr, previamente seco em estufa. Os espectros de ATR foram obtidos em um espectrofotómetro FTIR Vertex-70 (Bruker), utilizando um acessório de ATR (Pike Technologies). As medidas foram obtidas diretamente dos filmes depositados em cristais de seleneto de zinco (ZnSe), e os espectros obtidos foram acumulados com 512 vezes.

Para as medidas de **GO-1** foram necessários pré-tratamentos descritos a seguir: 50 mL de dispersão de **GO-1** em água foram evaporados lentamente ($60 \text{ }^\circ\text{C}$)

em uma placa de petri com ajuda de uma chapa de aquecimento. O precipitado escuro formado na placa de petri (**GO-1** em pó) foi então raspado e deixado em estufa a 80 °C por 12 horas. Após esse período o material foi então submetido à análise mediante ao procedimento descrito anteriormente.

3.11.3 Espectroscopia UV–Vis

Os espectros foram coletados em um equipamento Shimadzu UV–2450. Substratos de quartzo nas mesmas dimensões de uma cubeta convencional foram utilizados para deposição dos filmes, e substratos de quartzo sem o filme foram usados como referência. Para os filmes contendo **rGO-2** os espectros foram coletados em um equipamento Cary 5000 UV-Vis-NIR. Substratos de quartzo e vidro sem o filme foram usados como referência.

3.11.4 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

Análises de XPS foram realizadas utilizando um espectrofotômetros Kratos Photoelectron Spectrometer (XPS), equipado com monocromador de fonte de raio X (Al KR) operando com potencia de 350 W. As energias de ligação foram determinadas em relação ao cobre metálico $\text{Cu}2p^{3/2}$ com energia de ligação de 932,4 eV, e do carbono C1s com energia de ligação de 284,5 eV. A deconvolução dos espectros de XPS foi feita utilizando a combinação de uma função Gaussiana-Lorentziana após subtração da linha base.

3.11.5 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As imagens foram obtidas nos equipamentos JEOL JEM-1200. Amostras foram preparadas adicionando uma gota da dispersão de rGO sobre grades de cobre cobertas com filme fino de carbono ou depositando diretamente os filmes obtidos sobre as grades de cobre com e sem o filme camada de carbono. A tensão da fonte utilizada foi de 110–120 kV.

3.11.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens dos filmes com rGO foram obtidas usando os equipamentos Hitachi S-5500 SEM equipado com STEM Tescan. Os substratos utilizados nessa caracterização foram pedaços de 1x1 cm de Si/SiO₂. Para obtenção das imagens das folhas isoladas de rGO foi necessário primeiramente preparar uma dispersão com concentração inferior a 0,01 mg.mL⁻¹ do seu respectivo GO em água. Uma gota dessa dispersão foi depositada sobre o substrato de Si/SiO₂. Após total evaporação do solvente o substrato contendo o GO foi colocado em um frasco com tampa contendo

100 μL de $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, em seguida esse frasco foi aquecido em banho de óleo a 95 °C por 12 horas. Após esse período o substrato foi retirado do frasco e levado ao microscópio para a obtenção das imagens.

3.11.7 Espessura dos filmes

A espessura dos filmes de nanocompósitos **rGO-1/PAni** foi determinada através de um perfilômetro Veeco Dektak. A medida foi realizada riscando os filmes com uma ponta fina, a ponta do perfilômetro então varre a superfície do filme, encontrando o fundo do risco e estimando sua espessura.

3.11.8 Análise termogravimétrica (TGA)

As curvas termogravimétricas foram obtidas em um equipamento SDT Q 600 (TA Instruments), utilizando ar sintético, com taxa de aquecimento de 5° C.min⁻¹. As curvas termogravimétricas dos materiais utilizados para síntese do **rGO-2** foram obtidas em um equipamento **TGA 4000 (Perkin Elmer)**, utilizando ar sintético, com taxa de aquecimento de 5° C.min⁻¹.

3.11.9 Voltametria cíclica (VC)

Utilizou-se um potenciostato $\mu\text{AUTOLAB}$ –Tipo III (Eco-Chimie) com software GPES 4.9. Como eletrodo de trabalho foram utilizados os filmes dos nanocompósitos depositados sobre eletrodos de FTO, eletrodos de Ag/AgCl como referência e um fio de platina como contra-eletrodo. Foi utilizado como eletrólito uma solução 0.5 mol.L⁻¹ de H_2SO_4 e velocidade de varredura de 20 mV.s⁻¹. Para as medidas de estabilidade a velocidade de varredura foi igual a 50 mV.s⁻¹.

3.11.10 Difractometria de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X foram obtidos em um equipamento Shimadzu XRD-6000, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), voltagem de 40 kV e corrente de 40 mA. Foram utilizados porta-amostra de vidro e de alumínio.

3.11.11 Resistência de folha (Rs)

A resistência de folha dos filmes foi medida através do uso da técnica de quatro pontas, utilizando um equipamento Jandel Universal Probel. A distância entre as pontas foi fixada em 1 mm. Os filmes de **rGO-2** tiveram sua Rs determinada através da técnica de quatro pontas (método de van der Pauw), onde quatro eletrodos de ouro foram depositados sobre os filmes.

4. Resultados e Discussão

4.1 Caracterização dos materiais carbonáceos através da oxidação química do grafite bulk.

Nessa etapa serão discutidas de forma conjunta a síntese e caracterização das formas oxidadas e reduzidas dos materiais carbonáceos obtidos, nas rotas de produção do rGO-1 e rGO-2.

A técnica de espectroscopia Raman proporciona uma espécie de impressão digital do grafeno e materiais similares, tais como nanotubos de carbono, fulerenos entre outros, em que as propriedades eletrônicas e vibracionais dos carbonos sp^2 podem ser investigadas juntas.^[125] Os espectros Raman obtidos em duas linhas de excitação para todos os materiais estão ilustrados na Figura 19.

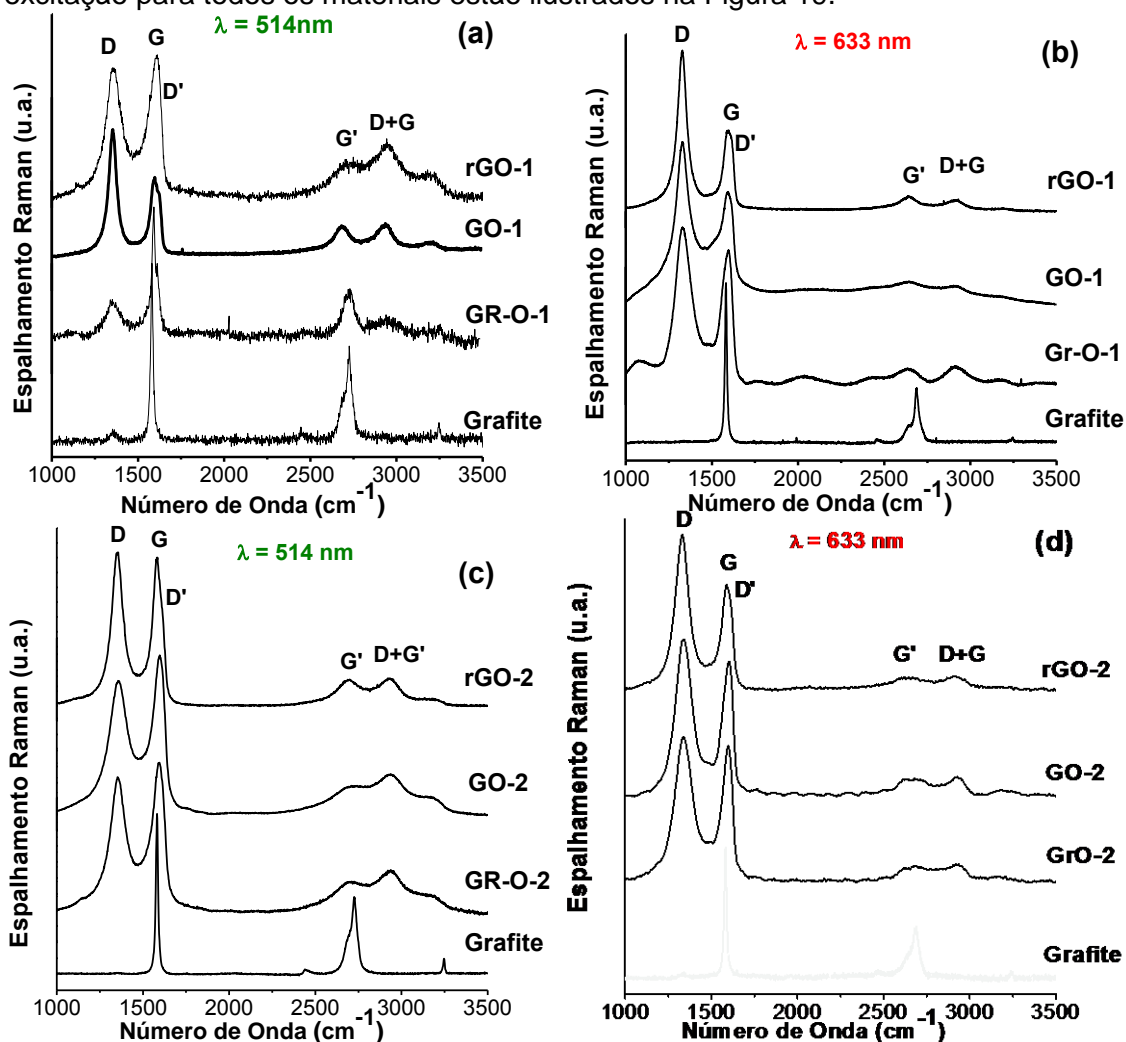


Figura 19. Espectros Raman dos materiais carbonáceos envolvidos na síntese do rGO-1 (a e b) e do rGO-2 (c e d) utilizando laser verde e vermelho, respectivamente.

Através dos espectros Raman foi possível notar primeiramente a presença de bandas características de materiais grafíticos, tais como as bandas D, G, D', G' e D+G. A banda D, normalmente centrada em aproximadamente 1350 cm^{-1} é comumente associada a falhas na estrutura grafítica (ligações sp^2) e ao efeito de borda, no qual as bordas apresentam ligações incompletas elevando ainda mais a intensidade dessa banda.^[126] A banda G, centrada em aproximadamente 1580 cm^{-1} , é atribuída aos modos de estiramento C=C das estruturas grafíticas. Sabe-se que a posição e intensidade desta banda podem fornecer informações referentes ao grau de grafitização da amostra, onde deslocamentos para maiores números de onda indicam diminuição no grau de grafitização. Por outro lado, o alargamento da mesma indica uma maior heterogeneidade ou desordem da estrutura.^[127-128] A banda G', centrada em aproximadamente 2700 cm^{-1} , é característica de materiais grafíticos e pode ser diretamente relacionada à organização estrutural no plano bidimensional do grafeno.^[38, 129] É possível ainda observar a banda D' e a banda D+G bastante comuns nesse tipo de material.^[125, 130]

Analisando os espectros, pode-se notar que ambas as amostras de grafite utilizados apresentam poucos defeitos, uma vez que a presença da banda D ocorre em baixa intensidade em ambos os espectros. Após iniciado o processo de oxidação, nota-se um significativo aumento de intensidade na banda D para ambos os grafites. Isto está de acordo com o esperado, uma vez que após a oxidação do grafite, há então a presença de ligações incompletas além de heteroátomos ligados à estrutura do material.^[38] Observa-se também a variação de intensidade das bandas em função do aumento do número de defeitos na amostra. Não é possível obter nenhuma relação direta entre os espectros, porém pode-se dizer que todos apresentam perfis parecidos, com variações nas intensidades das bandas. Pode-se notar também que o laser utilizado influencia na intensidade de algumas bandas, como por exemplo, as bandas G e G' que se mostram bem menos intensas quando utilizado o laser vermelho do que quando utilizado o laser verde.^[131] Observando os espectros de ambos os rGOs nota-se que a intensidade da banda D continua alta, mesmo após o material ter sido reduzido. Este fato pode ser compreendido por um possível decréscimo no tamanho médio dos domínios sp^2 após o processo de redução, através da criação de domínios grafíticos menores em tamanho, mas mais numerosos do que os presentes no óxido de grafeno/grafite iniciais.^[39, 132]

De maneira geral, pode-se dizer que o comportamento observado por espectroscopia Raman para as sequências de amostra: grafite \rightarrow Gr-O \rightarrow GO \rightarrow rGO está dentro do esperado e amplamente observado na literatura.^[39]

Foram realizadas análises por espectroscopia UV-Vis de dispersões de GO e rGO, e os espectros estão presentes na Figura 20. Nota-se principalmente que as diferentes rotas de obtenção do rGO, não acarretam em nenhuma grande diferença na amostra, quando caracterizada por esta técnica.

Observando os espectros UV-Vis do GO, pode-se notar a presença de duas bandas em aproximadamente 230 e 300 nm, atribuídas a transições $\pi \rightarrow \pi^*$ de ligações C–C aromáticos e transições $n \rightarrow \pi^*$ de ligações C=O, respectivamente.^[133-134] Os espectros das amostras de rGO são caracterizados pela ausência da banda em 300 nm, sendo esse o primeiro indício de redução dos grupos funcionais oxigenados presentes nos GOs. Outro indício foi o deslocamento (*red shift*) da banda em aproximadamente 230 nm para 270 nm, indicando a restauração das ligações C=C do grafeno, promovida pela redução do material.^[134]

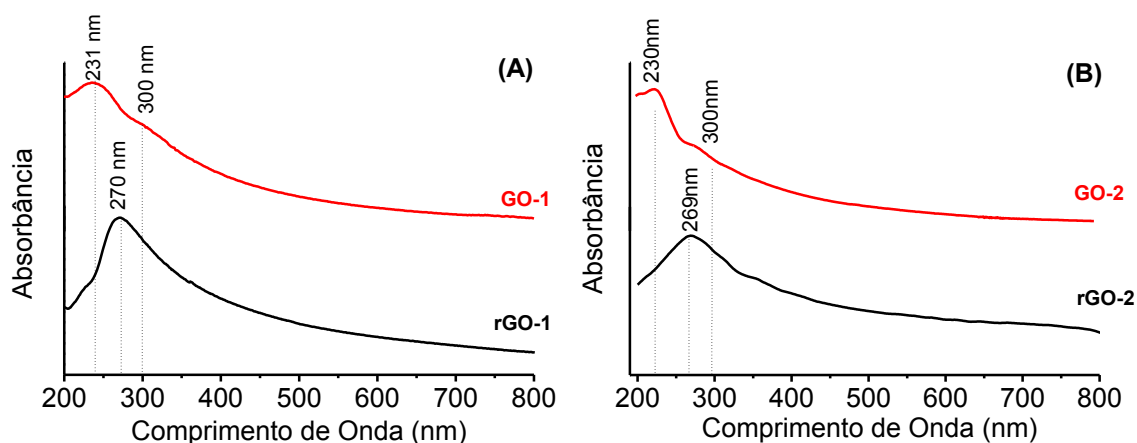


Figura 20. Espectros de UV-Vis das dispersões de GO-1 e rGO-1 (A) e GO-2 e rGO-2 (B).

O comportamento térmico dos materiais envolvidos nesta etapa do projeto foi estudado, através de análises termogravimétricas, ilustradas na Figura 21. Observou-se uma diferença no comportamento térmico entre os materiais utilizados em ambas a sínteses. Ambos os grafites apresentam uma maior estabilidade térmica, proveniente de sua alta estabilidade estrutural, quando comparado aos demais materiais, sendo que estes possuem apenas um único evento de perda de massa em aproximadamente 700 °C, atribuída à combustão do carbono presente em sua estrutura.

Os GOs se apresentam como materiais com menor homogeneidade estrutural, visto o maior número de eventos de perda de massa: i) ~22% (**GO-1**) e ~19% (**GO-2**) até 100 °C relativo à perda de água; ii) ~38% (**GO-1**) e ~31% (**GO-2**) entre 100 e 250 °C, referentes à eliminação de grupamentos hidroxil, carboxil e epoxil que foram inseridos em sua estrutura após a reação de oxidação do grafite; iii) ~27% (**GO-1**) e

~40% (**GO-2**) de perda de massa, iniciando entre 450 (**GO-1**) e 550 °C (**GO-2**) até a temperatura final, atribuído à combustão do carbono em sua estrutura.^[135-136]

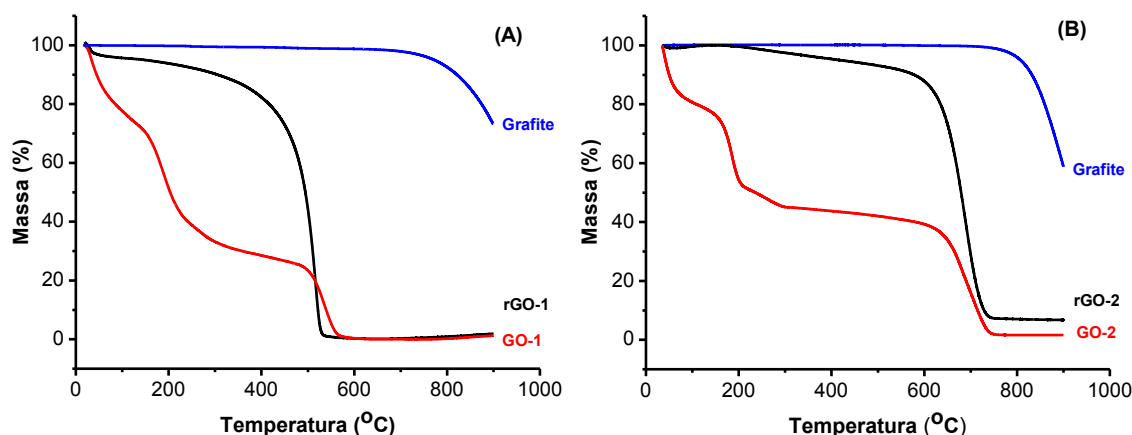


Figura 21. Curvas de TGA das amostras envolvidas na síntese do rGO-1 (A) e rGO-2 (B).

Tabela IV. Eventos de perda de massa dos materiais presentes nas reações de obtenção de rGO.

Perda de Massa			
Amostras	0-100 °C (eliminação de H ₂ O)	100-300 °C (eliminação de grupos oxigenados)	350-800°C (Oxidação da estrutura gráfitica)
GO-1	22%	38%	34%
GO-2	19%	31%	47%
rGO-1	5%	12%	80%
rGO-2	1%	4%	92%

Quando comparamos as curvas relativas às amostras de rGO, notamos um evento de ~ 17% (**rGO-1**) e ~5 % (**rGO-2**) de perda de massa até 400 °C, relativo à eliminação dos grupos oxigenados que remanesceram na estrutura após a redução, e um grande evento de perda de massa entre 400-500 °C (**rGO-1**) e 600-700 °C (**rGO-2**) relativo à oxidação da estrutura gráfitica. É evidente a maior estabilidade térmica (~200 °C) do **rGO-2** em relação ao **rGO-1**. Esta estabilidade está associada à diferença de agentes redutores na redução dos GOs, uma vez que o **rGO-2** utiliza N₂H₄.H₂O na redução enquanto o NaBH₄ é utilizado na redução do **rGO-1**. Sabe-se que reduções utilizando N₂H₄.H₂O são mais eficientes do que com NaBH₄, o que acarreta em uma maior reestruturação das ligações sp² na folha do rGO, tornando-o

mais estável. Um sumário dos principais eventos detectados na Figura 21 encontram-se descritos na **Tabela IV**.

As amostras foram também caracterizadas por FTIR. A Figura 22 (A) apresenta os espectros relativos ao **GO-1** e **rGO-1**, enquanto a Figura 22 (B) mostra os espectros do **GO-2** e **rGO-2**.

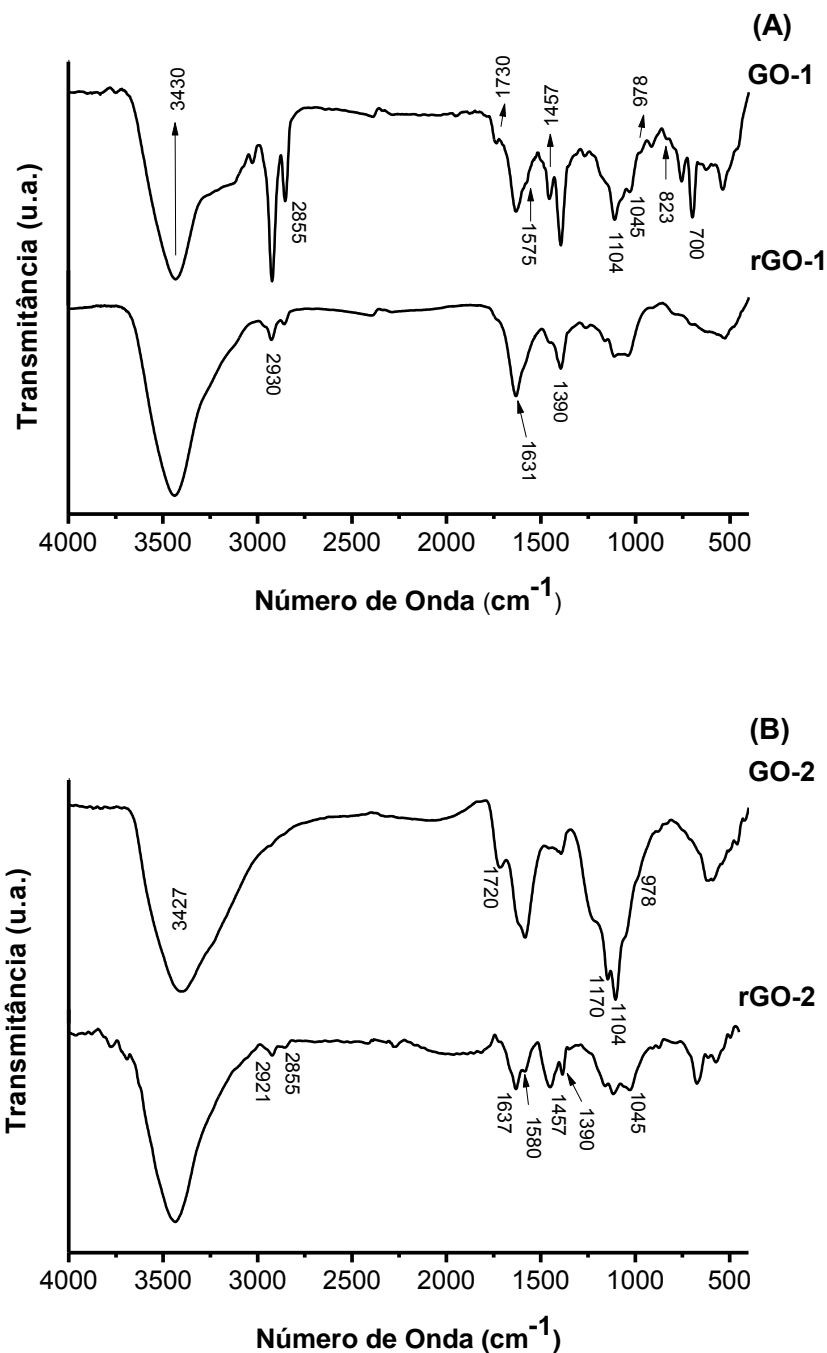


Figura 22. Espectros de FTIR do GO-1 e rGO-1 (A) e do GO-2 e rGO-2.

Nota-se em ambos os espectros dos GOs a presença de uma série de bandas referentes a modos de estiramento e deformação resultantes do processo de oxidação do grafite, onde as principais bandas observadas são as seguintes: modos de νOH em 3430 cm^{-1} referentes à água absorvida na estrutura do óxido;^[137-138] $\nu\text{C-H}$ em 2930 , 2855 e 1457 cm^{-1} ; ^[139-140] $\nu\text{C=O}$ em ácidos carboxílicos 1730 cm^{-1} ; ^[137, 141] $\nu\text{C-O}$ em 1045 e 1104 cm^{-1} ; ^[141] $\delta\text{-OH}$ em 1390 cm^{-1} ; ^[137] $\nu\text{C-O-C}$ em epóxidos em 1170 cm^{-1} ; ^[138] $\nu\text{C=C}$ em 1580 cm^{-1} ; ^[13] deformação angular de moléculas de H_2O absorvidas, em 1631 cm^{-1} ; ^[139, 142] $\nu\text{C-O}$ em 700 , 823 e 978 cm^{-1} .^[143]

Após a redução de ambos os GOs, é possível observar uma mudança no perfil dos espectros, tais como a diminuição da intensidade relativa de algumas bandas como, por exemplo, bandas referentes à $\nu\text{C-H}$, $\nu\text{C-O}$, $\nu\text{C=O}$. Esta mudança pode ser observada em ambos os espectros dos materiais reduzidos, sendo este um indicativo de redução do material.

Quando comparamos os dois materiais reduzidos notamos a presença mais pronunciada da banda em 1580 cm^{-1} no espectro do **rGO-2**, que nos permite dizer que após a redução com $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ houve uma maior reestruturação da estrutura gráfica neste material, corroborando com as informações obtidas nas análises de TGA.

Os resultados obtidos pelos dados de TGA e FTIR indicam que as reduções com $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ são mais eficientes na reestruturação das ligações C=C , quando comparadas a reduções utilizando NaBH_4 , causando uma maior estabilidade estrutural ao **rGO-2** quando comparado ao **rGO-1**.

Foram realizadas análises de DRX de alguns materiais utilizados nas sínteses dos rGOs. A Figura 23 (A) apresenta os difratogramas referentes a síntese do **rGO-1** enquanto a Figura 23 (B) mostra os difratogramas dos materiais utilizados na síntese do **rGO-2**.

Analisando os difratogramas dos grafites, observa-se claramente a presença de dois picos em $26,4^\circ$ e $54,5^\circ$ relativos aos planos (002) e (004) do grafite.^[144]

Os difratogramas dos Gr-Os apresentam uma diferença, quando comparados ao do material inicial, e em comparação entre as duas amostras: primeiramente nota-se o aparecimento de um pico em aproximadamente 10° , referente ao plano (002) do GO, indicando que houve a oxidação do material de partida. Porém quando comparamos os difratogramas dos dois óxidos nota-se que oxidação no **Gr-O-1** não foi tão eficiente quanto no **Gr-O-2**, uma vez que no primeiro material ainda é possível

observar um pico bastante intenso em aproximadamente 26° , o que nos permite dizer que nem todo o grafite foi oxidado. No caso do **Gr-O-2** observa-se que o pico mais intenso está centrado em aproximadamente 10° , mostrando uma grande eficiência na oxidação do grafite.

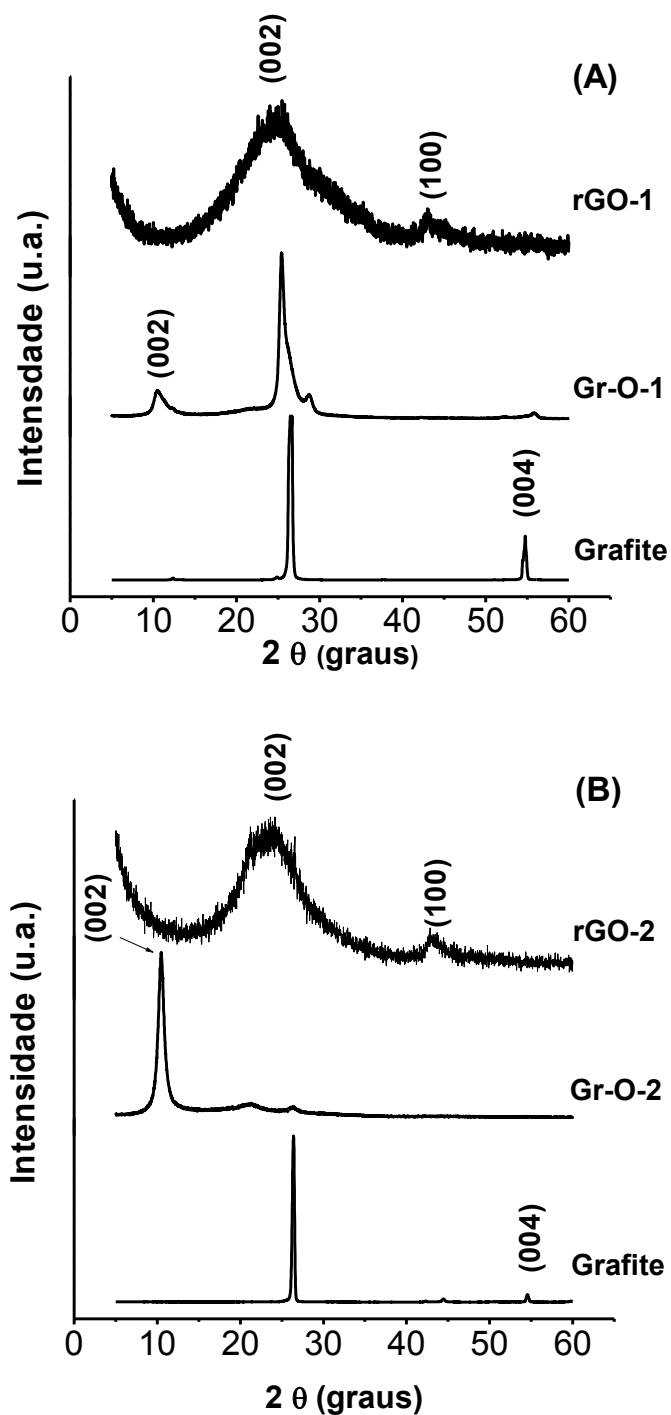


Figura 23. Difratomogramas de raios X dos materiais carbonáceos na forma pristine, oxidada e reduzida na síntese do rGO-1 (A) e rGO-2 (B).

Após a dispersão e redução dos materiais pode-se notar no difratograma dos rGOs dois picos, um mais intenso e largo centrado em aproximadamente 26° e outro em 43° referentes aos planos de (002) e (100) de estruturas gráficas. Esse aumento na largura do plano (002) pode ser relacionado a um empilhamento irregular do grafeno (em estrutura similar ao carbono turbostático) quando da sua re-organização no estado sólido após o processo de redução.^[145]

Foram obtidos imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) das amostras **rGO-1** e **rGO-2**, Figura 24 (A e B) respectivamente. Nota-se a presença de folhas sobrepostas, dobradas ou torcidas, formando uma espécie de emaranhado de folhas, sendo estas, imagens bastante características de rGO obtido através da oxidação do grafite *bulk*.^[26, 146-147]

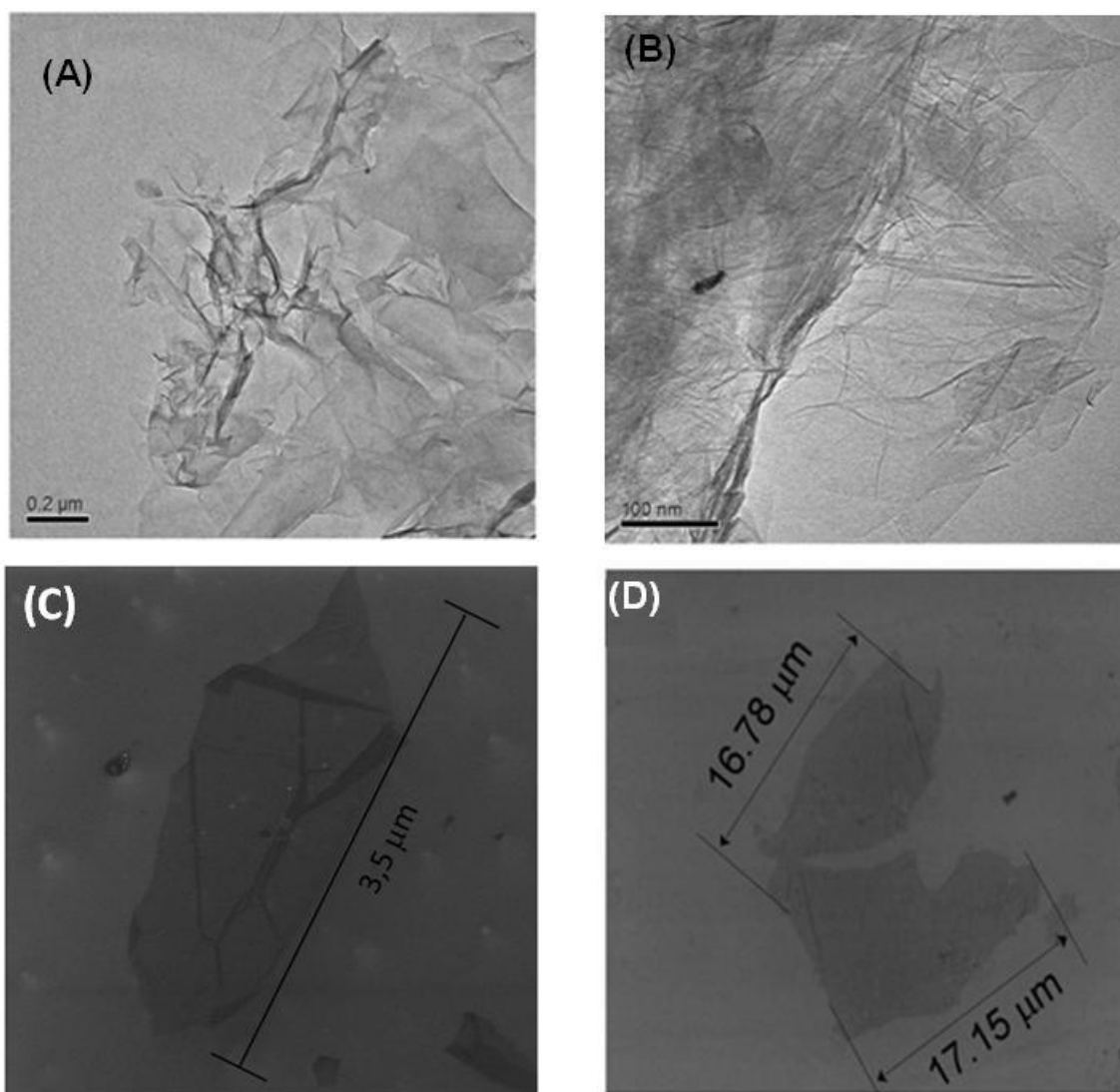


Figura 24. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de folhas de rGO-1 (A) e rGO-2 (B), e de microscopia eletrônica de varredura de rGO-1 (C) e rGO-2 (D).

As amostras também foram caracterizadas por MEV, buscando obter maiores informações sobre o tamanho de folhas de rGO. As imagens obtidas estão ilustradas na Figura 24 (C) para **rGO-1** e (D) para o **rGO-2**.

Claramente pode-se notar que ambos os rGOs apresentam tamanho na ordem de micrômetros. Porém devido ao maior número de etapas durante o processo de síntese e elevado tempo de ultrassom para o processo de dispersão, o **rGO-1** apresenta menores tamanhos de folhas. É possível ainda observar que as mesmas não são contínuas, apresentando bordas disformes, característicos deste tipo de síntese.

Portanto pode-se dizer que através da esfoliação química do grafite *bulk* é possível obter amostras de rGO com qualidade adequada, e que variando os métodos de oxidação, dispersão e redução, além das fontes de grafite, obtém-se rGOs diferentes como maior estabilidade térmica ou tamanho de folha.

4.2 Grafeno obtido pelo método mecanoquímico (Gr/Mg).

Este procedimento tem como ideia central a preparação de grafeno através da esfoliação do grafite *bulk* promovida primeiramente por processo mecânico (similar ao *peeling* com fita adesiva), através de sucessivas fricções no papel e no magnésio metálico, e posteriormente pela energia térmica gerada por uma reação química (dissolução do magnésio pela solução ácida).

Conforme descrito no procedimento experimental, porções de grafite foram transferidas através de fricção para pedaços de papel manteiga. Estes por sua vez foram transferidos para fitas de magnésio, pelo mesmo método. A presença do grafite sobre ambos os “substratos” foi detectada por difratometria de raios X, ilustrados na Figura 25.

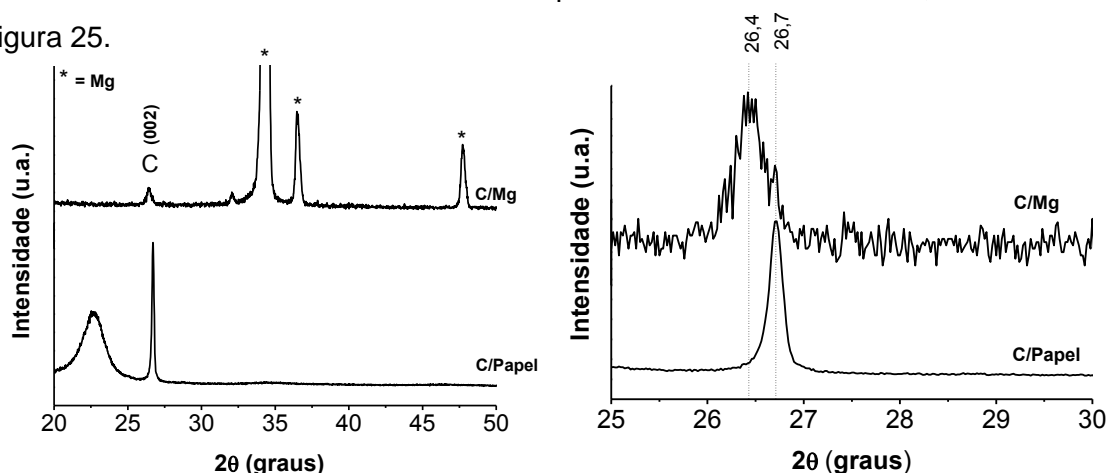


Figura 25. Difratogramas de raios X do grafite sobre papel e sobre o magnésio (esquerda); detalhe da região de entre 25-30° (direita).

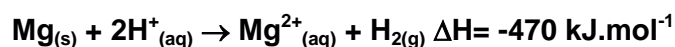
Nota-se claramente a presença do pico referente ao plano (002) do grafite em aproximadamente 26°, para ambas as amostras. É evidente, porém, um deslocamento deste pico de 26,7 para 26,4°, o que corresponde a um aumento na distância dos planos (002) do grafite de 0,334 nm sobre o papel para 0,337 nm sobre o metal, evidenciando uma ligeira desorganização estrutural causada pelas sucessivas etapas de desbaste no grafite. Observa-se ainda que houve um alargamento (largura à meia altura) no pico do grafite, que sobre o papel era de 0,1815° e passou a ser de 0,4628° quando o mesmo foi transferido para o metal. Através da equação de Scherrer (equação abaixo) foi possível então calcular o tamanho de cristalito ao longo do eixo c (L_c) do grafite sobre o magnésio.

$$D_{hkl} = K\lambda/\beta \cos(\theta)$$

Onde D=tamanho médio do cristalito, K= fator forma, λ = comprimento de onda, β = largura a meio altura do pico e θ = ângulo de Bragg em radianos.

O valor de D obtido foi igual a 19,1 nm, o que corresponde a aproximadamente 57 folhas de grafeno empilhadas na estrutura do grafite (considerando que a separação entre as folhas de grafeno no grafite é de ~ 0,337 nm).

Os dados obtidos por DRX indicam que as sucessivas etapas de transferência realizadas para deposição do grafite sobre o papel e posteriormente sobre a fita de magnésio levam à diminuição do número de folhas de grafeno no grafite, em um processo similar ao *peeling* utilizando fita adesiva. A próxima etapa constituiu em colocar o grafite/magnésio em uma solução ácida presente em um sistema bifásico água/tolueno, conforme já descrito na metodologia. Imediatamente ocorre uma reação altamente exotérmica entre o magnésio e a solução ácida, descrita a seguir:



A grande quantidade de energia liberada é rapidamente absorvida pelo grafite depositado diretamente na superfície do magnésio, fazendo com que este seja esfoliado gerando folhas de grafeno dispersos no meio. A alta quantidade de hidrogênio liberada nesta reação torna o ambiente bastante redutor, o que garante que o grafite esfoliado à grafeno não seja oxidado pela elevação da temperatura. Após o fim da reação toda a massa de grafite (agora esfoliado, como grafeno) ficou dispersa na mistura. Esse sistema, juntamente com tolueno, foi deixado em um banho de ultrassom, formando então uma emulsão, que após um período de repouso gerou um filme fino e transparente na interface entre a solução ácida e o tolueno.

Os filmes formados foram depositados em diferentes substratos e então caracterizados. A Figura 26 (A) mostra imagens fotográficas, na parte superior, do quartzo puro e de filmes de Gr/Mg (depositados sobre quartzo) ou sintetizados utilizando uma ou duas fitas de magnésio, respectivamente. Na parte inferior, Figura 26 (A) filmes de Gr/Mg depositados sobre PET, sintetizados a partir de uma ou duas fitas de magnésio, da esquerda para a direita, respectivamente. A Figura 26 (B) apresenta o filme de Gr/Mg depositado sobre o PET sendo dobrado.

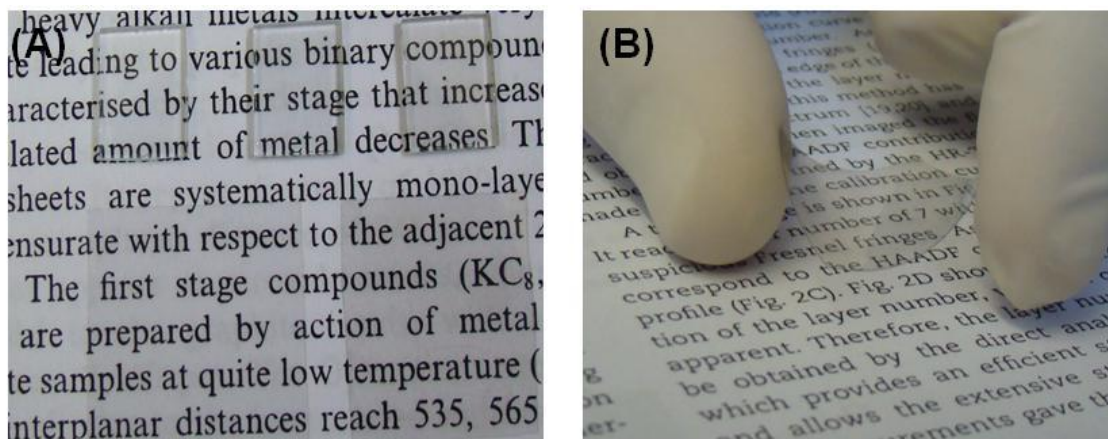


Figura 26. (A) fotografias de filmes de Gr/Mg depositados sobre quartzo (acima) e PET (abaixo). Acima à esquerda, quartzo puro; acima ao centro, filme de Gr/Mg obtido com uma folha de magnésio; acima à direita, filme de Gr/Mg obtido com duas folhas de magnésio. Abaixo Gr/Mg depositado sobre PET a partir de uma (esquerda) e duas (direita) folhas de magnésio. (B) filme de Gr/Mg depositado sobre PET, mostrando a transparência e flexibilidade.

Variando a número de folhas de magnésio (5 cm) com grafite depositado, foi possível variar a espessura e a transmitância dos filmes obtidos, conforme observado no espectro de transmitância ilustrado na Figura 27 (A) e no gráfico de variação de espessura e transmitância dos filmes em função do número de fitas de magnésio utilizadas na reação, Figura 27 (B). Nota-se que o método produz filmes com elevada transparência, 90% no filme obtido com uma folha de magnésio e 86% com duas folhas de magnésio.

A variação na quantidade de fitas de magnésio utilizadas na reação de obtenção dos filmes de Gr/Mg nos permite obter filmes com diferentes valores de espessura e resistência de folha, como por exemplo para os filmes demonstrados na Figura 27 (A), que apresentam valores de R_s $110 \text{ K}\Omega.\square^{-1}$ para o filme com aproximadamente 90 % de transmitância, e R_s igual a $52 \text{ K}\Omega.\square^{-1}$ para o filme com 86

% de transmitância. Estes valores são equivalentes aos descritos para filmes contendo somente grafeno, e são considerados bons para algumas aplicações como ETCs.

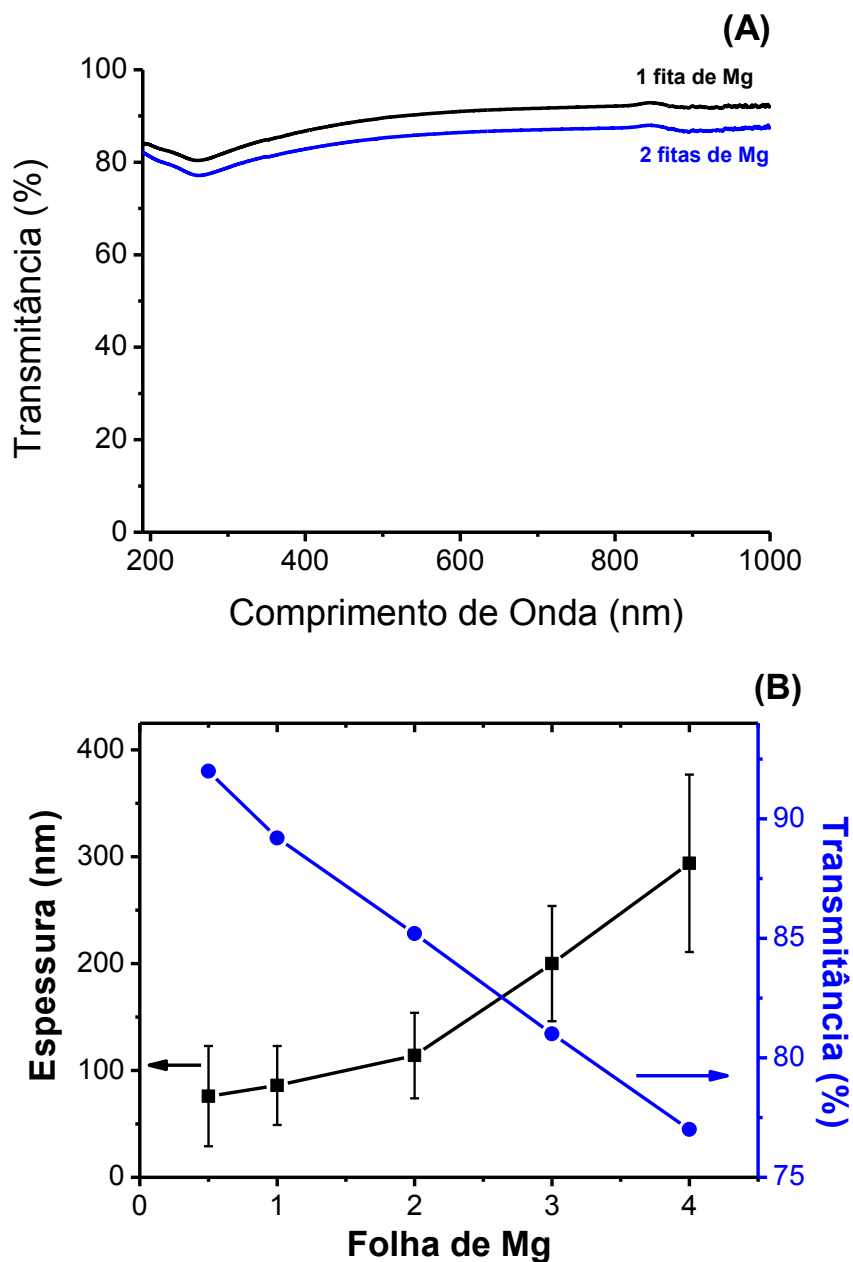


Figura 27. (A) Espectros de transmitância de filmes de Gr/Mg obtidos com diferentes números de fitas de magnésio; (B) variação de transmitância e espessura do filmes de grafeno em função do número de fitas de magnésio utilizados no processo.

Os filmes foram caracterizados pela técnica de espectroscopia Raman. Notou-se que o mesmo filme apresentava perfis espectroscópicos diferentes quando analisados em diferentes regiões da amostra, principalmente com relação à banda G' ($\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$). Sabe-se que para grafeno com mais de uma folha com empilhamento AB (ou Bernal), a banda G' (intensidade, largura a meia altura e perfil) pode ser

utilizada individualmente para diferenciar amostras com uma ou mais folhas.^[127-128] Baseado nessa informação foram coletados 100 espectros do filme de grafeno depositado em Si/SiO₂, visando quantificar e qualificar as formas de grafeno, em relação ao número de camadas, presentes no filme. A Figura 28 (A) ilustra os exemplos de perfis dos diferentes espectros obtidos, e o detalhe da banda G', ilustrando o processo de deconvolução da mistura, está presente na Figura 28 (B).

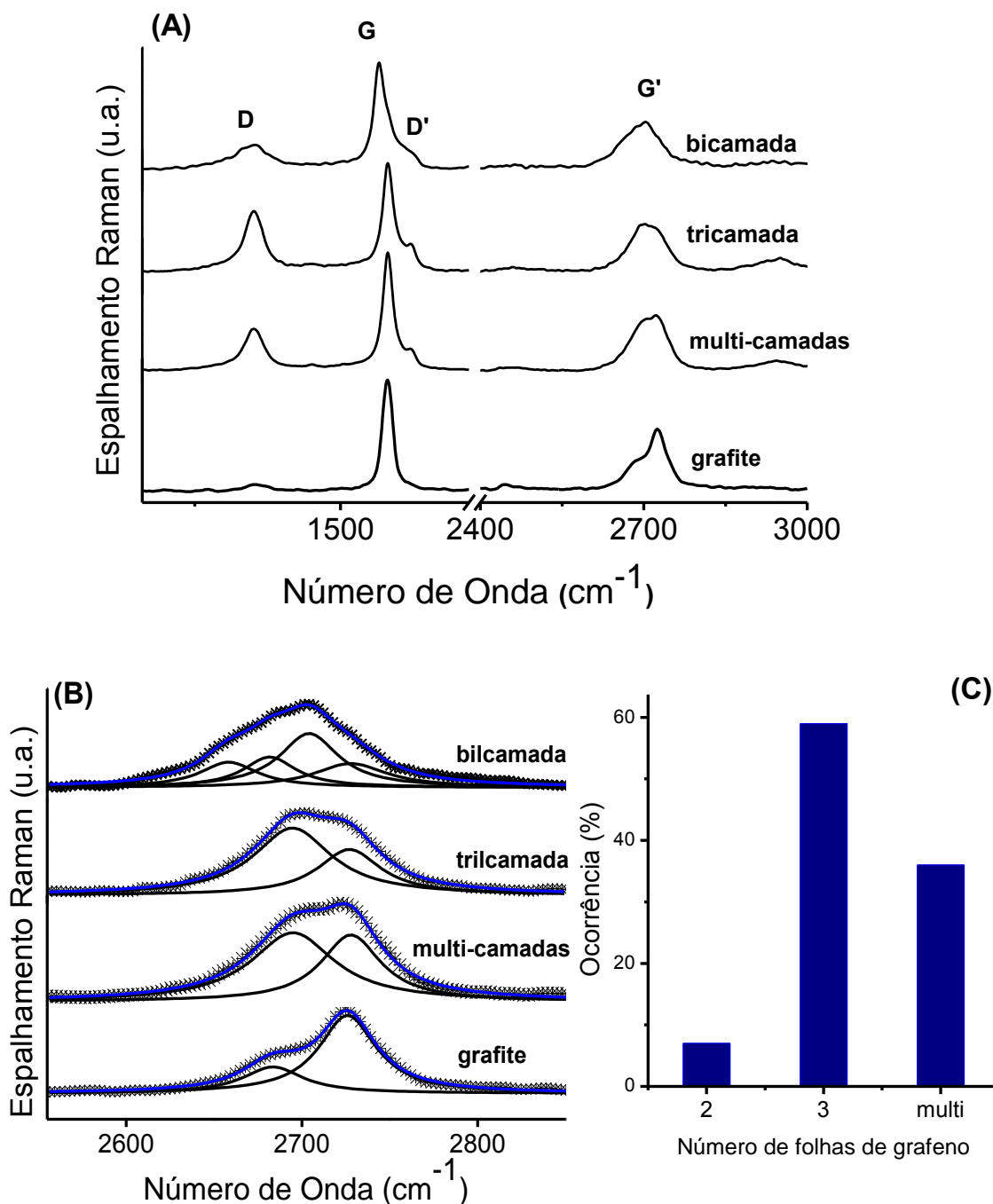


Figura 28. (A) Espectros Raman dos filmes de Gr/Mg; (B) detalhe na banda G' dos mesmos filmes; (C) histograma de ocorrências do número de folhas de grafeno na obtenção dos filmes de Gr/Mg.

Após obtenção de todos os espectros Raman foi possível observar que a rota mecanoquímica de obtenção de filmes Gr/Mg, produz basicamente grafeno com 2, 3 ou multi (de 4 a 10) camadas, com uma clara preferência para formação de grafeno do tipo tricamada (59%), conforme observado na Figura 28 (C). Apesar de não termos ainda evidências dos motivos desta formação preferencial, este dado é extremamente interessante, uma vez que a variação no número de folhas de grafeno acarreta em diferenças nas propriedades do mesmo.^[148] Sabe-se, por exemplo, que grafeno tricamada possui uma estrutura de bandas única, e sua produção de forma controlada é um grande desafio sintético. Este trabalho apresenta os melhores resultados descritos na literatura até o presente momento. Estudos teóricos vêm sendo realizados buscando elucidar o mecanismo de obtenção deste tipo de grafeno nos filmes de Gr/Mg. As imagens de MET, Figura 29, mostram a obtenção de folhas de grafeno através do método mecanoquímico, sendo visível folhas de grafeno empilhadas além de folhas parcialmente enroladas. Através das imagens de difração de elétrons, destas áreas, presentes na Figura 30 (A e B), é possível observar a simetria hexagonal, peculiar para este tipo de material, além da diferença de intensidades relativas dos índices de Miller-Bravais, ilustradas na Figura 30 (C e D).^[149-150]

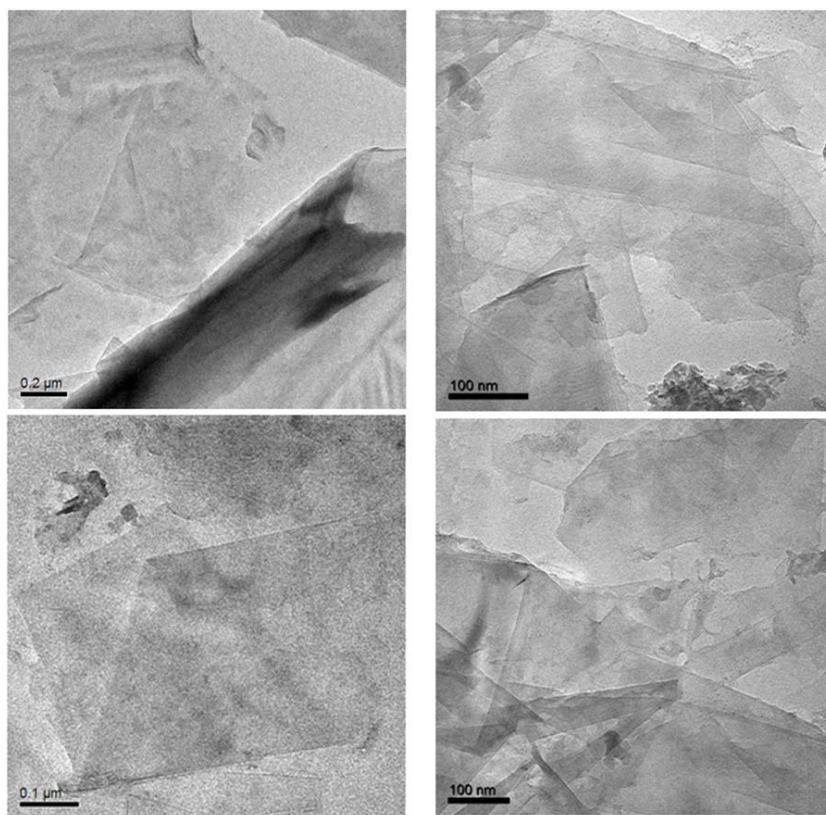


Figura 29. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de folhas de grafeno no filme de Gr/Mg.

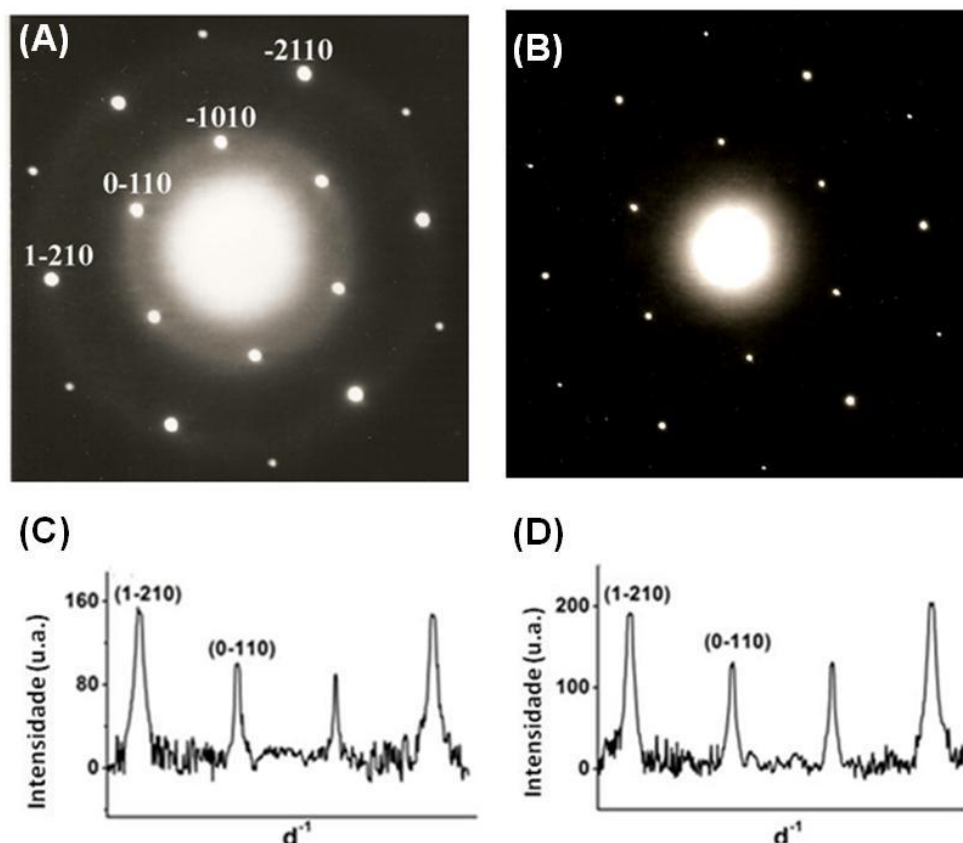


Figura 30. Padrões de difração de elétrons de duas regiões dos filmes de Gr/Mg (A e B) e intensidade dos spots de difração de elétrons assinalados (C e D).

Analisando a razão de intensidades dos *spots* relativos aos índices de Miller presentes na Figura 30 (C e D) é possível estimar o número de folhas de grafeno presentes nos filmes de Gr/Mg. Sabe-se que para um grafeno do tipo monocamada, a razão entre as intensidades dos picos externos em relação aos internos (por exemplo, $I_{(1-210)}/I_{(0-110)}$) é igual a 1.^[149] Para o grafite, os valores encontrados são de 1,78. As amostras obtidas nesse trabalho apresentam valores de aproximadamente 1,5, sendo esses valores condizentes com grafeno do tipo tricamada,^[151] corroborando os resultados obtidos por espectroscopia Raman.

Em resumo, os resultados apresentados nesta seção do trabalho apresentam três grandes inovações: i) uma nova rota para preparar grafeno a partir grafite; ii) uma nova rota de preparar filme fino e transparente de grafeno, facilmente depositável sobre substratos comuns; iii) preparação de amostra contendo grande quantidade de grafeno tricamada. O grafeno foi obtido inicialmente através, da esfoliação mecânica, proveniente das sucessivas etapas de transferência do grafite e posteriormente por uma esfoliação térmica, pela grande quantidade de calor liberado na reação de dissolução do metal em contato com a solução ácida. Este calor liberado age

diretamente no carbono depositado sobre a fita de magnésio, gerando a energia necessária para terminar o processo de esfoliação do grafite, provendo folhas de grafeno dispersas em solução após total dissolução total do metal. Processo similar àquele da expansão térmica do grafite. Este método de obtenção de grafeno é inédito e inovador, podendo ser utilizado na obtenção de outros materiais bidimensionais. Os resultados mostram ainda que este método é o mais eficiente para a produção controlada de grafeno do tipo tricamada descritos na literatura. Quando esta rota é combinada com a rota interfacial com um sistema bifásico líquido/líquido, têm-se então a formação de filmes finos e transparentes de grafeno (Gr/Mg) possíveis de serem depositados em diferentes substratos.

Fica claro então que a junção entre estes dois métodos (método de mecanoquímico e de reações interfaciais) possibilita a formação de filmes finos, transparentes e condutores de Gr/Mg, onde estes apresentam características essenciais para serem utilizados como eletrodos transparentes e condutores visando a substituição do ITO.

4.3 Nanocompósitos rGO-1/PAni.

Utilizando o método de polimerização interfacial descrito no item 3.6, foram sintetizados cinco filmes de nanocompósitos com proporções diferentes entre o rGO e a PAni. Para isso manteve-se fixa a quantidade de **rGO-1** e variando apenas a quantidade de anilina nas sínteses, conforme ilustrado na Tabela II. Este procedimento foi baseado em uma rota similar desenvolvida pelo nosso grupo para a preparação de nanocompósitos entre PAni e nanotubos de carbono,^[90] e tem como força motriz a polimerização “*in situ*” da anilina em uma interface líquido/líquido contendo a nanoestrutura de carbono (nanotubo ou grafeno) dispersa.

Os filmes formados apresentam elevada transparência e em sua grande maioria a cor verde predominante da PAni na sua forma condutora, conforme observado na Figura 31. Nota-se que a variação na proporção de anilina nos filmes faz com que haja uma variação na sua cor, tornando os mais escuros quando a proporção relativa de **rGO-1** fica maior do que a anilina no nanocompósito.



Figura 31. Imagem fotográfica dos filmes de nanocompósitos rGO-1/PAni depositados sobre vidro.

Os filmes de rGO-1/PAni foram caracterizados por espectroscopia Raman utilizando as linhas de excitação 514,5 e 632,8 nm (verde e vermelho). O estudo por espectroscopia Raman ressonante proporciona um grande número de informações, principalmente relacionados ao estado de oxidação, dopagem, reticulação e conformação das cadeias da PAni.^[152-154] As atribuições encontradas na literatura para as bandas da PAni são obtidas a partir de estudos teóricos, técnicas espectroeletroquímicas e através do estudo de oligômeros de anilina.^[155-157]

A existência de grupos cromóforos nos diferentes estados de oxidação, bases e sais da PAni, torna os espectros não somente dependentes destes fatores, mas também da linha de excitação utilizada (efeito ressonante).^[158] Um exemplo típico é que na forma de sal esmeraldina, é conhecido que a utilização da linha azul (457,9 ou 488 nm) há um aumento de intensidade das bandas relacionadas às porções reduzidas, enquanto que a linha vermelha (632,8 ou 676,4 nm) aumenta a intensidade das bandas associadas às porções oxidadas. Porém, quando utilizado a linha verde (514,5 nm), é possível obter maior uniformidade na intensidade dos espectros, tanto em relação às formas oxidadas quanto reduzidas.^[159] As Figuras 32 (A e B) mostram os espectros obtidos para os filmes utilizando a linha de excitação em 632,8 nm. Observa-se um elevado número de alterações nos espectros à medida que se muda a relação entre **rGO-1** e PAni.

Ao analisarmos a Figura 32 (A), nota-se, em todos os nanocompósitos a presença tanto das bandas do grafeno (banda D em 1332 cm^{-1} e G em 1590 cm^{-1})^[160] quanto das bandas relacionadas à PAni, evidenciando a formação dos nanocompósitos **rGO-1/PAni**.

O espectro do polímero puro apresenta várias bandas características de PAni na forma de sal esmeraldina, das quais se destacam: um ombro em 1640 cm^{-1} referente a modos de vibração de ligações cruzadas de estruturas do tipo fenazina e oxazina;^[161-163] 1623 cm^{-1} , atribuída ao estiramento C-C de anéis benzenóides; bandas em 1580,

1517 e 1485 cm^{-1} referentes a estiramentos C=C de anéis quinóides, C=N em unidades quinóides protonadas (bipôlarons) e C=N de unidades quinóides não protonadas de diiminas, respectivamente; bandas referentes ao estiramento C-N⁺ de cátions radicais em unidades polarônicas em 1337 e 1318 cm^{-1} ; uma banda em 1255 cm^{-1} que correspondem ao estiramento C-N em anéis quinóides e benzenóides; um ombro em 1186 e uma banda em 1168 cm^{-1} referentes à deformação C-H de anéis benzenóides (forma polarônica) e quinóides (forma bipolarônica), respectivamente.

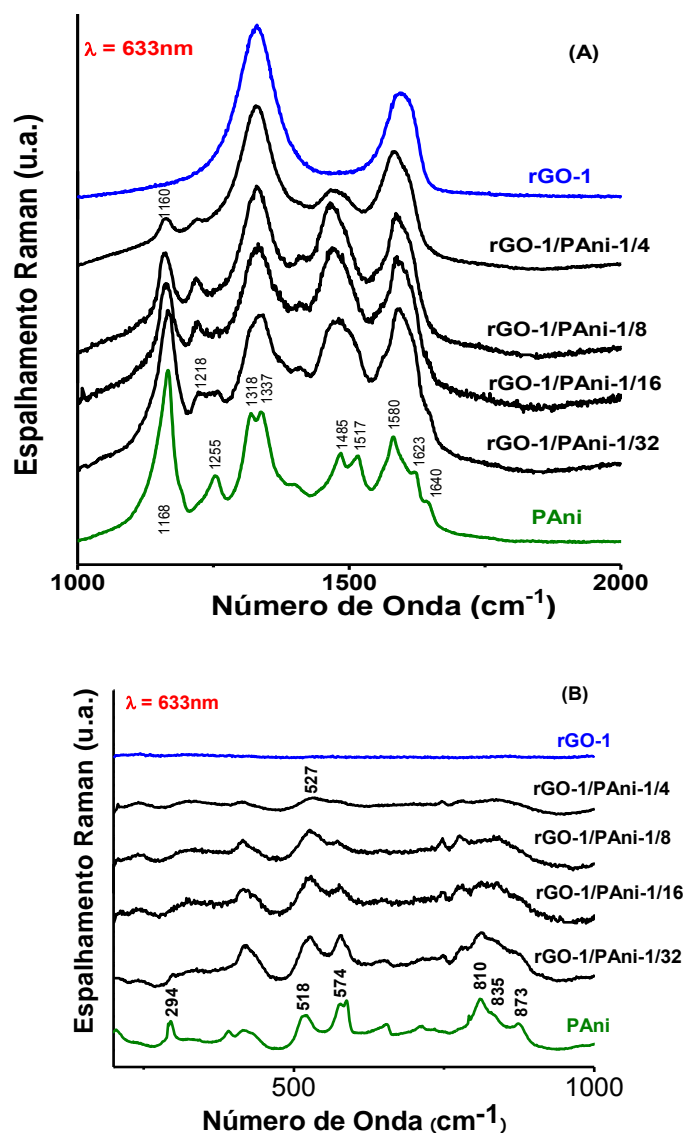


Figura 32. Espectros Raman ($\lambda = 633\text{ nm}$) de 1000 a 2000 cm^{-1} (A) e de 200 a 1000 cm^{-1} (B) dos filmes de rGO-1, dos nanocompósitos e da PANi pura.

Observando a região de baixa frequência, Figura 32 (B), podemos notar que a PANi pura apresenta bandas sensíveis à sua estrutura e conformação,^[164] como por exemplo as bandas em 810, 835 e 873 cm^{-1} que são referentes a estiramentos *wag* C-

H fora do plano, sensíveis ao ângulos de torção entre dois anéis de PANi.^[165] Banda em 518 cm^{-1} correspondente a deformações C-C fora do plano, e esta banda é bastante sensível a mudanças na conformação da cadeia polimérica.^[164] Observa-se ainda a banda em 574 cm^{-1} também atribuída a estruturas reticuladas do tipo fenazina e oxazina,^[162, 166] além da banda em 294 cm^{-1} associada à estrutura pseudo-ortorrômbica do polímero.

Tomando-se atenção aos espectros dos nanocompósitos, observa-se que aumentando a proporção de grafeno em relação à PANi no nanomaterial, simultaneamente há uma alteração nas bandas associadas a porções oxidadas do polímero (anéis quinóides e nitrogênio de iminas, associados a segmentos bipolarônicos do sal esmeraldina), evidenciando um aumento na quantidade de bipôlarons de acordo com o aumento da quantidade de **rGO-1** na amostra. Isso pode indicar que a interação entre esses dois materiais se dá através desses segmentos. Esta interação pode ser comprovada analisando as seguintes situações:

- a. o deslocamento da banda, a medida em que aumentamos a proporção de **rGO-1**, antes centrada 1168 para 1160 cm^{-1} , atribuído como um aumento nas porções bipolarônicas na cadeia polimérica;
- b. o colapso e deslocamento para regiões de menor número de onda das bandas em 1485 e 1517 cm^{-1} , sendo que esse deslocamento é observado em todos os nanocompósitos formados;
- c. o deslocamento da banda de 1255 para 1218 cm^{-1} , também associado a um aumento no segmento bipolarônicos do material.

Ainda na região de baixa frequência, Figura 32 (B) é possível observar o desaparecimento das bandas em 294 cm^{-1} , indicando a perda da cristalinidade do material polimérico, e também a diminuição na intensidade das bandas em 810 , 835 e 873 cm^{-1} , sugerindo uma mistura de vários ângulos de torção, característico de uma PANi extremamente torcida e irregular. O deslocamento da banda em 518 para 527 cm^{-1} indica um maior ângulo de torção $C_{\text{anel}}\text{-N-C}_{\text{anel}}$, indicando que o aumento na quantidade de **rGO-1** tem o efeito de estabilizar a PANi em cadeias menos planares,^[164] típicas de estruturas bipolarônicas.

Realizou-se o mesmo estudo utilizando a linha de excitação em $514,5\text{nm}$, Figura 33 (A e B). Nesses espectros podemos mais uma vez observar as bandas D e G, referentes ao **rGO-1**, e as bandas do polímero na sua forma de sal esmeraldina,^[167] como por exemplo: a banda em 1164 cm^{-1} referente a deformação $\beta(\text{C-H})$ em anéis quinóides; uma banda em 1185 cm^{-1} referente a deformação $\beta(\text{C-H})$ em anéis

benzenóides; as bandas em 1252 e 1336 cm^{-1} referentes aos estiramentos C-N e C- N^{*+} , respectivamente; estiramento C=N em 1490 e 1520 cm^{-1} de unidades quinóides diimina desprotonada e unidades quinóides protonadas (bipôlarons), respectivamente; bandas em 1596 cm^{-1} e em 1620 cm^{-1} referentes aos estiramentos C-C em anéis quinóides e benzenóides, respectivamente. Na região de baixa frequência observa-se duas bandas em 408 e 520 cm^{-1} referentes a deformação fora do plano C-C e um conjunto de bandas em 808 e 871 cm^{-1} referentes a modos de vibração wag C-H dos anéis aromáticos.

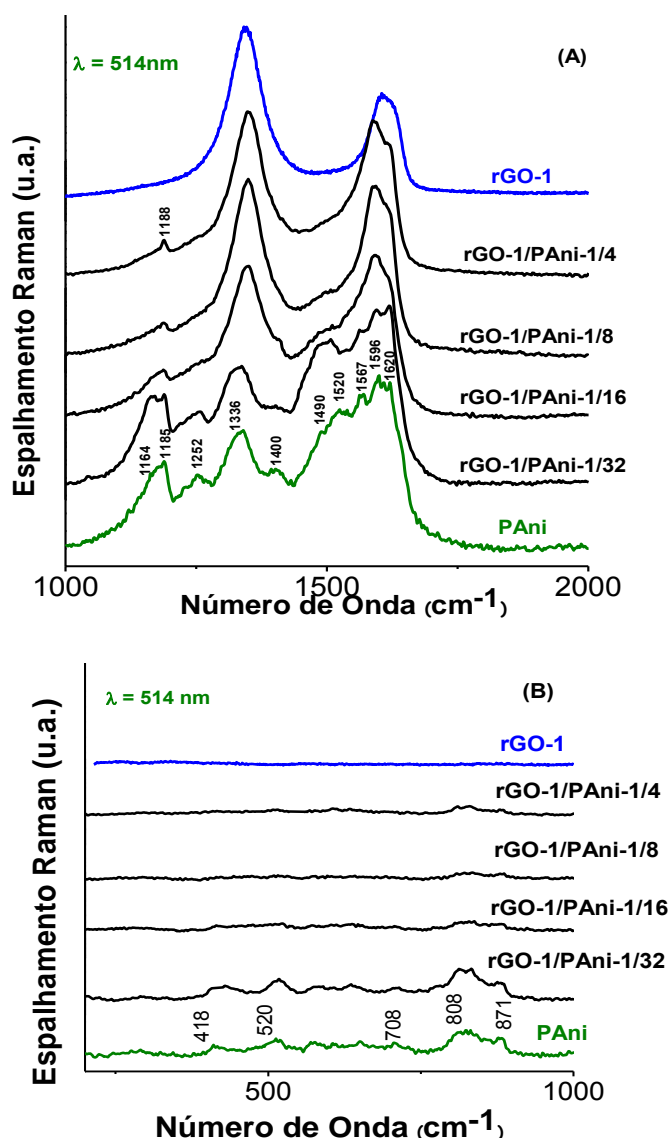


Figura 33. Espectros Raman ($\lambda = 514 \text{ nm}$) de 1000 a 2000 cm^{-1} (A) e de 200 a 1000 cm^{-1} (B) dos filmes de rGO-1, dos nanocompósitos e da PANi pura.

Analisando os espectros dos nanocompósitos pode-se observar que à medida que se aumenta a proporção de rGO-1 no sistema, as bandas do polímero ficam muito

pouco intensas e de difícil observação, devido ao efeito ressonante do laser verde sobre o rGO. Entretanto, apesar desta ocorrência, ainda pode-se notar algumas evidências que corroboram os dados já discutidos anteriormente obtidos com o laser vermelho, de que a PANi adota uma estrutura mais bipolarônica na presença do rGO, como por exemplo na diminuição da intensidade da banda 1252 cm^{-1} referentes ao estiramento C-N em unidades polarônicas; na diminuição na intensidade da banda em 1620 cm^{-1} referente ao estiramento C-C em unidade benzenóides; ou ainda na presença da banda em 1596 cm^{-1} referente a estiramentos C=C em anéis quinóides. Observa-se também a perda de planaridade do material, indicada pela diminuição da intensidade das bandas em 520 e 418 cm^{-1} e pelo desaparecimento da banda centrada em 708 cm^{-1} , sendo essa atribuída a formas de PANi com estruturas mais organizadas.^[167]

A variação estrutural da PANi pela presença do **rGO-1** também foi verificada por espectroscopia na região do infravermelho no modo ATR. A Figura 34 apresenta os espectros da PANi pura e de dois nanocompósitos, o **rGO-1/PAni-1/4** e o **rGO-1/PAni-1/32**, sendo o primeiro o que apresenta maior proporção e o segundo o que apresenta menor proporção de **rGO-1** dentre os nanocompósitos estudados.

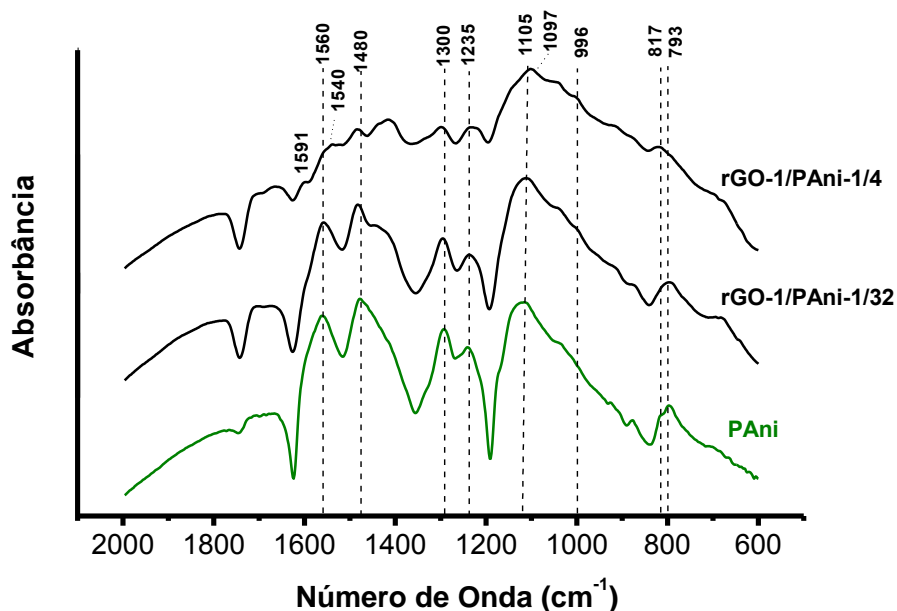


Figura 34. Espectro de ATR da PANi pura e dos nanocompósitos rGO-1/PAni-1/4 e rGO-1/PAni-1/32.

No espectro da PANi na forma de sal esmeraldina, observa-se a presença de várias bandas, sendo elas: i) deformação C-H fora do plano em anéis 1,4 substituídos

em 793 cm^{-1} ; ii) deformação C-H fora do plano em 817 cm^{-1} ; iii) uma banda em 1105 cm^{-1} referente ao estiramento $\text{C-N}^+=\text{C}$; iv) uma banda centrada em 1235 cm^{-1} relacionada ao estiramento do cátion radical C-N^{*+} ; v) uma banda em 1300 cm^{-1} referente ao estiramento C-N em pôlarons deslocalizados; vi) uma banda em 1480 cm^{-1} atribuída a vibrações específicas relacionadas a estiramentos C-C em anéis benzenóides; vii) a banda referente ao estiramento C-C em anéis quinóides em $1540\text{--}1560\text{ cm}^{-1}$.

Observa-se a diminuição da intensidade da banda em 793 cm^{-1} à medida que se aumenta a proporção do **rGO-1**, sendo esta uma banda associada à deformação C-H fora do plano no anel, mostrando mais uma vez que nanocompósitos com maior proporção de **rGO-1** apresentam polímeros com estrutura menos organizada.^[168] A banda em 1105 cm^{-1} descrita como estiramento ($\text{C-N}^+=\text{C}$) de seguimento de amina protonada é encontrada somente na PANi dopada. Esta banda é bastante sensível à deslocalização de portadores de cargas. À medida que se aumenta a proporção de **rGO-1** nos nanocompósitos, observa-se um deslocamento dessa banda para 1097 cm^{-1} , vista no **rGO-1/PAni-1/4**, evidenciando a interação entre as cadeias do polímero com as folhas do material carbonáceo. Mudanças similares podem ser verificadas em outras bandas, como o modo de estiramento C-C em anéis quinóides em 1560 cm^{-1} . Essa banda é deslocada para 1540 cm^{-1} devido à interação do **rGO-1** com os portadores de cargas mais deslocalizados do polímero. Pode-se ainda observar no nanocompósito **rGO-1/PAni-1/4** a presença da banda centrada em 1591 cm^{-1} referente ao modo E_{1u} correspondente a vibrações $\text{C}=\text{C}$ de carbonos com hibridização sp^2 .^[169]

A estabilização da PANi em maiores porções quinóides (espécies bipolarônicas) pelo **rGO-1** pode resultar de uma transferência de carga entre os materiais, onde elétrons da PANi são transferidos para o grafeno.^[170] Como resultado da repulsão eletrostática, a conformação da cadeia e interação eletrônica (mediada pelo material grafítico), estas novas cargas são melhor dispostas como bipôlarons deslocalizados, conforme verificado pelas técnicas de espectroscopia Raman e FTIR-ATR.

Por se tratarem de filmes condutores, os nanocompósitos e seus materiais puros foram caracterizados por voltametria cíclica. Observando a Figura 35, pode-se verificar que o filme de **rGO-1** puro não apresenta nenhum processo redox na janela de potencial estudada. Já os voltamogramas da PANi e dos nanocompósitos apresentam alguns processos de oxi-redução, característicos do polímero, mostrando a alta eletroatividade deste material. Observa-se no voltamograma do polímero puro,

um par redox em 0,23/0,01 V (A/A*) correspondente à oxidação da leucoesmeraldina para o sal esmeraldina, e o par redox em 0,83/0,79 V (D/D*) correspondente à oxidação da esmeraldina para pernigranilina.^[158] Esses dois processos descritos são acompanhados de mudança de cor da polianilina e a presença do grafeno não altera essa propriedade no material.

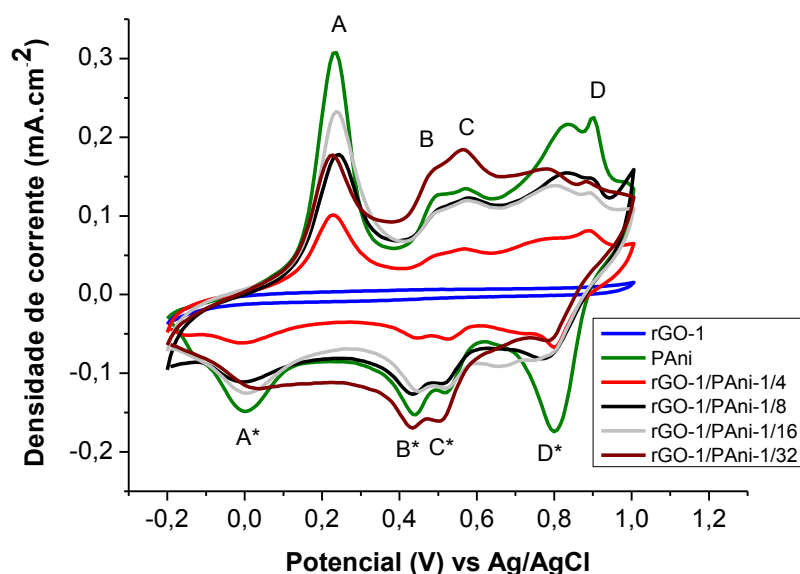


Figura 35. Voltamogramas cíclicos dos nanocompósitos, PANi e rGO-1 puros. $v=20$ mV.s^{-1} em H_2SO_4 ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$).

É possível observar uma mudança no pico em 0,83 V, que com a adição de grafeno se desloca pra 0,88 V. Esse deslocamento é mais intenso em nanocompósitos **rGO-1/PAni-1/4**. Isto pode estar relacionado à estabilização em modos mais bipolarônicos do PANi, causado pelo **rGO-1**, o que leva a uma maior dificuldade no processo de oxidação.

Nota-se ainda a presença dos pares redox, denominados pares redox do meio, B/B* e C/C*, correspondentes à redução e oxidação de produtos de degradação e a porções reticuladas.^[171]

Do mesmo modo que realizado nas caracterização de ATR, os nanocompósitos com maior e menor proporção de **rGO-1** foram utilizados, em testes de estabilidade, frente ao primeiro processo redox, utilizando a janela de potencial de -0,2 a 0,6 V, por 300 ciclos. Os resultados podem ser observados na Figura 36, onde a densidade relativa do pico de corrente em 0,23 V foi medida em função do número de ciclos.

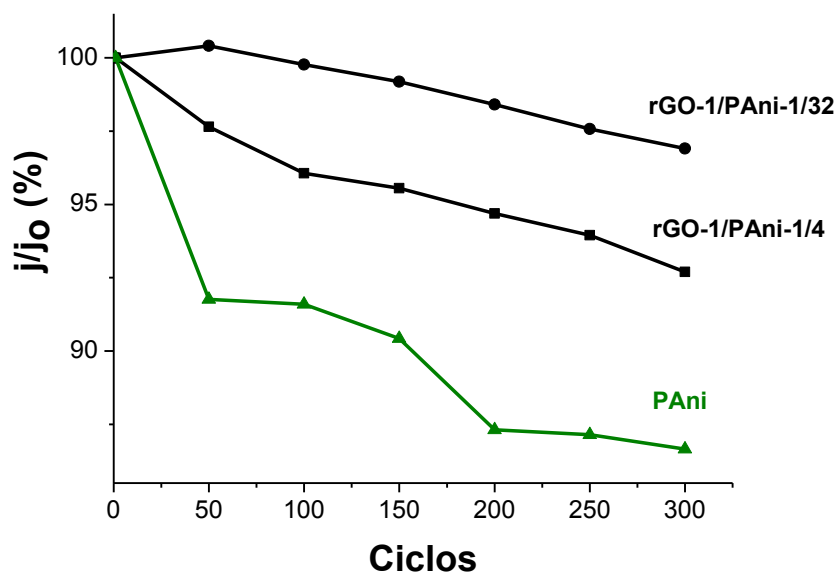


Figura 36. Razão da densidade de corrente do pico anódico (0,23 V), em função do número de ciclos, em relação a densidade de corrente do pico inicial para a PAni e para os nanocompósitos rGO-1/PAni-1/4 e rGO-1/PAni-1/32, $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$ e H_2SO_4 ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$).

Analisando a Figura 36 podemos notar que há uma perda de densidade de corrente para todos os materiais, decorrente do “stress” nas cadeias do polímero devido aos sucessivos ciclos de oxi-redução. Para a PAni a perda foi de 14%, enquanto que para os nanocompósitos essa perda foi menor, de 8% para o **rGO-1/PAni-1/4** e de 3% para o **rGO-1/PAni-1/32**. Isso indica que o polímero nos filmes com **rGO-1** é mais estável. Este efeito de estabilidade eletroquímica não é inédito, visto que já foi observado em nanocompósitos polianilina/nanotubos de carbono, e interpretado como uma estabilização da cadeia devido ao crescimento de polímeros nanoestruturados sobre o material carbonáceo.^[90] Além disso, durante os ciclos, a troca de contra íons leva a uma mudança de volume na PAni. Nos polímeros *bulk* essa mudança pode levar a fraturas, o que diminui a estabilidade do material. A presença de nanomateriais de carbono afeta positivamente a condutividade do material e o caminho de difusão dos íons.^[172]

A melhor estabilidade encontrada para o nanocompósito **rGO-1/PAni-1/32** revela a complexa influência do rGO-1 na polimerização da anilina, uma vez que na alta porção de **rGO-1** (**rGO-1/PAni-1/4**) se esperaria melhores resultados. A massa do material grafítico em ambos os nanocompósitos é a mesma, entretanto a quantidade de PAni é controlada pela concentração de anilina e agente oxidante, mantendo sempre a mesma razão. Uma alta razão entre anilina e oxidante leva a polímeros mais resistivos devido a cadeias curtas e efeito de conjugação das cadeias. O efeito do **rGO-1** na razão entre anilina/oxidante é mais drástico quando uma pequena porção de

oxidante é usada como no caso do filme **rGO-1/PAni-1/4**. Este efeito é mais pronunciado no filme **rGO-1/PAni-1/32**, fazendo com que a PAni no nanocompósito preserve suas características originais, sendo este mais estável eletroquimicamente.

Os filmes de nanocompósitos foram analisados por microscopia eletrônica de transmissão, e a Figura 37 (a) mostra imagens de microscopia do filme de **rGO-1**, e a Figura 37 (b-d) mostra imagens do filme **rGO-1/PAni-1/4**. Para coletar estas imagens, os filmes obtidos na interface água/tolueno foram diretamente depositados nas grades de microscopia sem a presença de filmes de carbono. As imagens mostram que os filmes apresentam uma certa rigidez, uma vez que os mesmos se auto suportam entre os espaços vazios da grade de microscopia. Observa-se na Figura 37 (a) um filme de **rGO-1** homogêneo, com a presença de folhas de **rGO-1** interligadas, formando uma única rede de material carbonáceo, enquanto que nas imagens da Figura 37 (b-d) nota-se que a deposição da PAni sobre o **rGO-1** ocorre de forma homogênea. Observa-se ainda que a cristalinidade do **rGO-1** é mantida após a obtenção dos filmes, conforme indicado pela difração de elétrons presente no *inset* da Figura 37 (d), onde é possível observar o perfil cristalino referente ao **rGO-1** além do halo referente ao polímero.

Os filmes de **rGO-1/PAni** foram também caracterizados por MEV, e a Figura 38 mostra as imagens dos nanocompósitos, além da PAni pura, coletadas diretamente dos filmes depositados sobre vidro.

Observa-se claramente na Figura 38, que à medida que se varia a proporção de anilina em relação ao **rGO-1**, a estrutura morfológica dos nanocompósitos se altera.

É possível observar o aumento das estruturas mais rugosas e arredondadas proveniente das formações da PAni à medida em que se aumenta a proporção de anilina no meio. Pode-se notar que no filme **rGO-1/PAni-1/4** há predominância de **rGO-1** (superfície mais lisa) em relação à PAni (material mais granular), porém quando passamos a observar o filme **rGO-1/PAni-1/32**, podemos ver uma predominância de aglomerados, referente ao material polimérico depositado sobre o **rGO-1**.

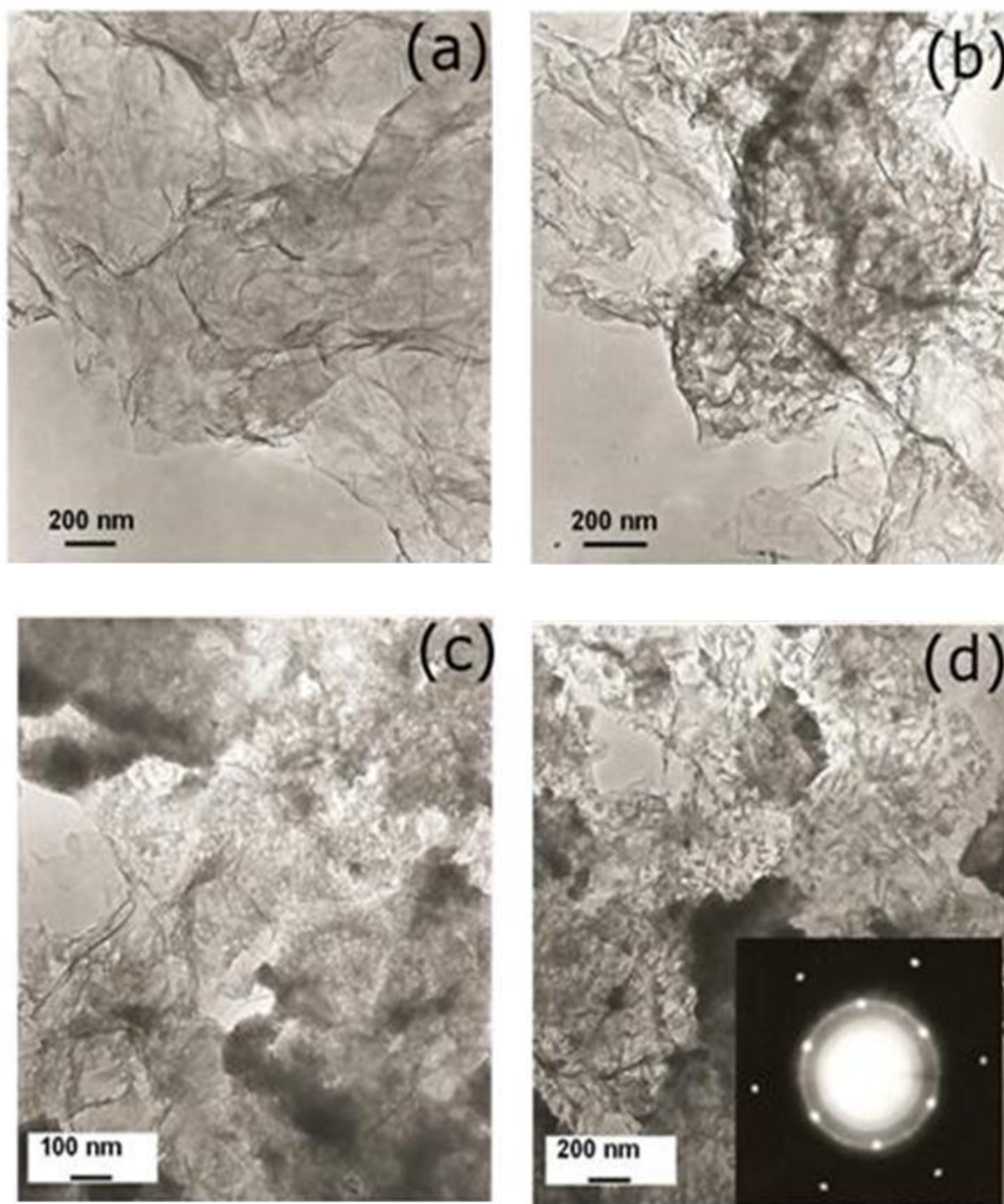


Figura 37. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de um filme de rGO-1 (a) e dos nanocompósitos rGO-1/PAni- 1/4 depositados diretamente na grade de microscopia (b-d). O *inset* em d mostra a difração de elétrons coletada diretamente do campo presente na imagem (d).

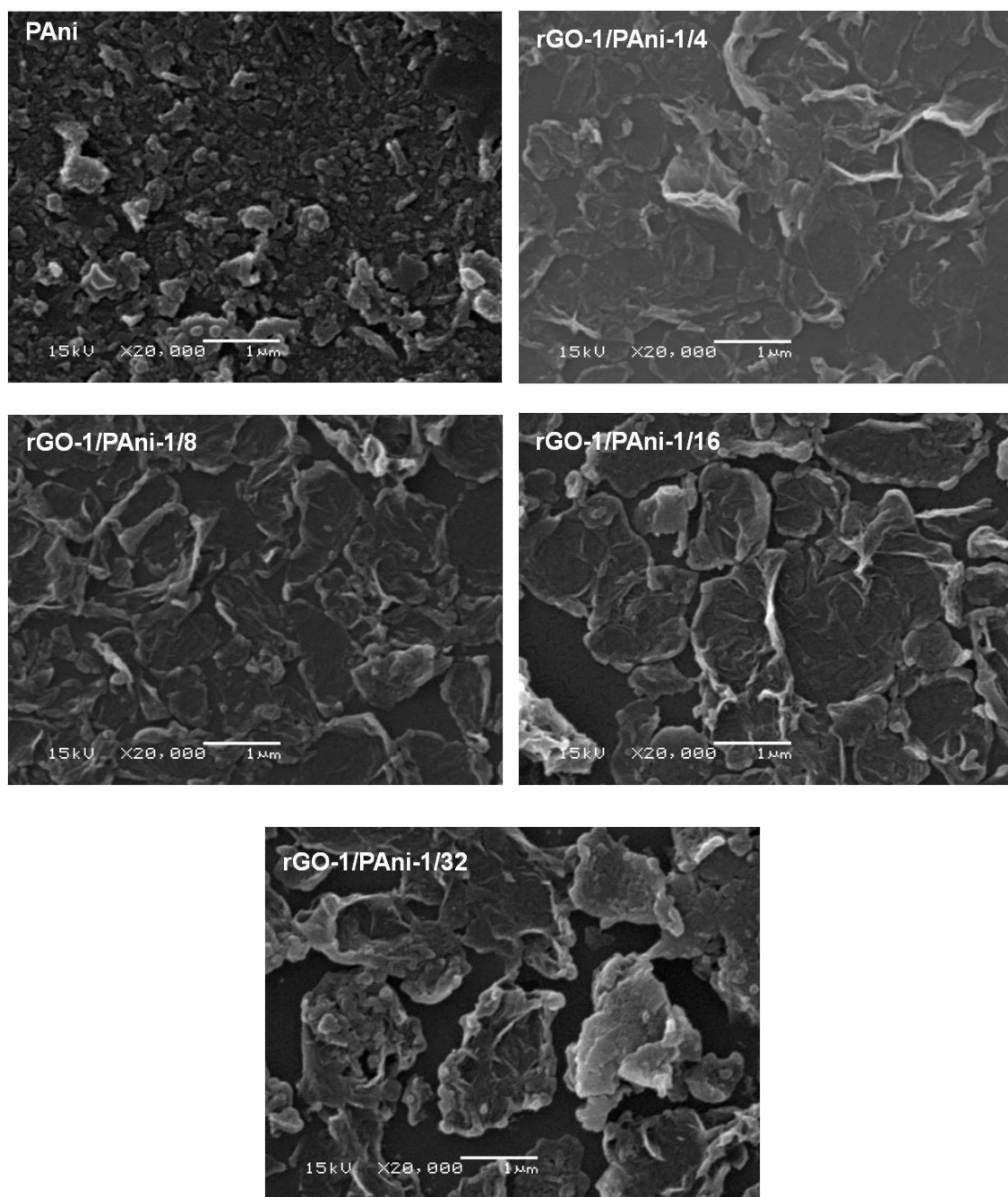


Figura 38. Imagens de microscopia eletrônica de varredura da PANi pura e dos nanocompósitos, rGO-1/PANI.

Foram realizadas medidas de espessura, condutividade e resistência de folha dos nanocompósitos, onde os resultados obtidos estão presentes na **Tabela V**.

Tabela V. Valores de condutividade, espessura, resistência de folha e transmitância dos nanocompósitos rGO-1/PAni.

Amostras	Condutividade (S.cm ⁻¹)	Espessura (nm)	Rs (Ω.□ ⁻¹)	Transmitância (%)
rGO-1/PAni-1/4	152	153	4,6	70
rGO-1/PAni-1/8	90	71	67,2	82
rGO-1/PAni-1/16	56	66	42,5	87
rGO-1/PAni-1/32	33	129	60,6	89
rGO-1/PAni-1/100	14	208	18,6	78

Analisando os dados apresentados na Tabela IV, pode-se dizer que todos os filmes apresentam baixos valores de Rs ($< 1 \text{ K}\Omega.\square^{-1}$), elevados valores de condutividade e espessura menores que 210 nm. Nota-se que à medida que aumenta a proporção de **rGO-1** em relação ao polímero há um aumento na condutividade do material, sendo este uma comprovação do efeito sinérgico entre ambos os materiais no nanocompósito. Com relação à espessura, não foi observada nenhuma relação linear, mas um aumento da espessura nas “extremidades” (amostras com mais PAni ou mais **rGO-1**), evidenciando a complexidade morfológica destes materiais.

Conforme observado na Figura 31, os filmes dos nanocompósitos apresentam elevada transparência, e pensando nessa propriedade, aliada à alta condutividade que os nanocompósitos apresentaram, foram realizadas medidas de transmitância desses materiais, pensando em uma possível aplicação como ETCs. A Figura 39 mostra os espectros de transmitância, e os valores de transmitância a 550 nm para cada nanocompósito estão presentes na Tabela IV.

É evidente pelos resultados de transmitância e Rs na Tabelas IV que esses materiais apresentam um grande potencial para serem utilizados como ETCs.^[173] Especificamente, os filmes **rGO-1/PAni-1/16** e **rGO-1/PAni-1/32** apresentam valores de Rs e transmitância muito próximos aos valores do ITO (90-97 %T e 0,5-100 $\Omega.\square^{-1}$), indicando que ambos os filmes podem ser considerado candidatos a substituir o ITO. Vale a pena destacar que estes valores estão entre os melhores descritos na literatura para materiais utilizados como ETCs.^[174]

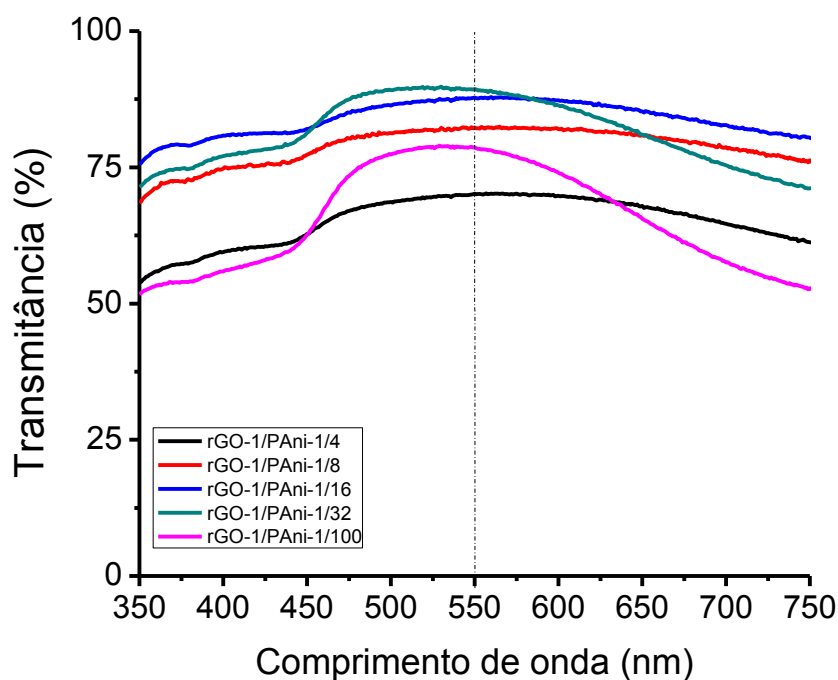


Figura 39. Espectro de transmitância dos nanocompósitos rGO-1/PAni.

Como conclusão pode-se dizer que a rota interfacial é eficiente na formação de filmes finos, transparentes e condutores de rGO-1/PAni, com potencial aplicação como substituto para o ITO. Estes filmes são formados espontaneamente na interface água/tolueno, causando uma diminuição da energia interfacial pela presença do filme na interface. Acredita-se ainda que estes nanocompósitos possam ser aplicados em dispositivos eletroquímicos, células fotovoltaicas, agentes contra corrosão entre outros.

4.4 Nanocompósitos rGO-2/CuNW.

Até o presente momento todos os filmes finos descritos neste trabalho, sejam eles de grafeno puro ou na forma de nanocompósitos, foram obtidos através de reações interfaciais, utilizando o **rGO-1**. Os resultados mostrados a seguir têm um enfoque diferente, e se relacionam a filmes finos de rGO depositados e reduzidos de formas diferente das anteriores (formando **rGO-2** e **rGO-3**), tanto sua forma pura ou formando nanocompósitos com alguns tipos de nanofios metálicos.

Inicialmente foram preparados filmes transparentes e condutores, somente de **rGO-2** e nanofios de cobre (CuNW), contendo diferentes quantidades de **rGO-2** e CuNWs. Os valores de R_s e $T_{550\text{ nm}}$ foram medidas para estes filmes, e os resultados estão ilustrados na Figura 40.

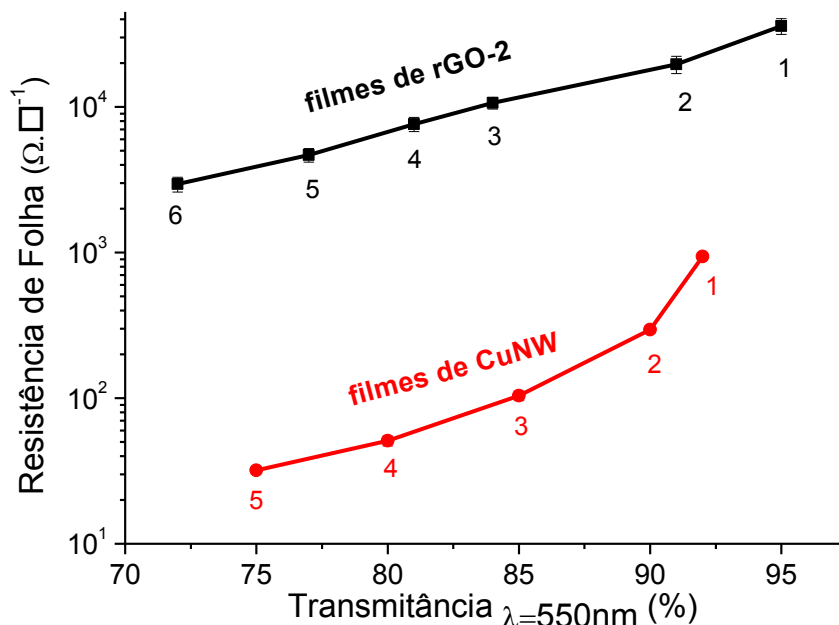


Figura 40. Valores de R_s em função da transmitância dos filmes puros de rGO-2 e de CuNWs puro.

Os dados apresentados na Figura 40 correspondem aos seis filmes de **rGO-2** preparados, em ordem crescente da concentração inicial de **GO-2** em solução (**r|GO-2-1 a rGO-2-6**, respectivamente), vide experimental, representados na Figura 40 pelos números de 1 a 6. Nota-se claramente que quanto maior a quantidade (maior concentração de **GO-2** depositado) de **rGO-2** nos filmes, menor serão o valor de transmitância e de R_s . Comportamento similar vem sendo observado para este tipo de material em diversos trabalhos na literatura, uma vez que quanto maior a quantidade de rGO menores serão os defeitos nas folhas do material, e maior será o número de conexões entre elas. Porém, conforme discutido anteriormente, os valores de R_s para estes materiais puros dificilmente são menores que $1 \text{ K}\Omega.\square^{-1}$. [43, 175]

Com relação ao CuNWs, os cinco diferentes filmes preparados foram obtidos através da variação do número de vezes em que era depositado os nanofios no substrato alvo (onde aumentou-se o número de deposições do filme 1 para o filme 5. Este efeito pode ser observado através das imagens de MEV presentes na Figura 41, onde na Figura (A) pode-se notar uma densidade de nanofios menor que na Figura (B). A Figura 41 (A) apresenta um filme com baixa densidade de nanofios, aproximadamente 15 nanofios por $30 \mu\text{m}^2$ (correspondente ao filme 2 da Figura 40), que apresenta um elevado valor de transmitância e um elevado valor de R_s (uma vez que a densidade de nanofios neste material é muito baixa). Porém quando o número de deposições aumenta, Figura 41 (B), o número de nanofios depositados também

aumenta, apresentando redes de nanofios com aproximadamente 40 nanofios por cada $30 \mu\text{m}^2$ (filme 4 da Figura 40). Este aumento de densidade acarreta em uma diminuição nos valor de R_s e de transmitância. Infelizmente este valor de nanofios depositados não pode ser controlado de forma muito eficiente, devido à imprecisão da técnica de *spray-coating*.

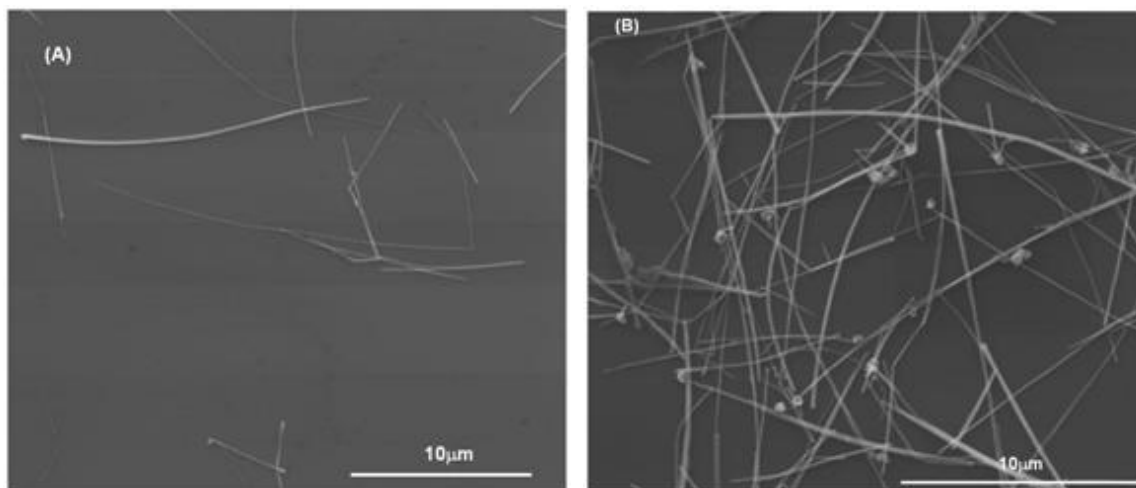


Figura 41. Imagens de microscopia eletrônica de varredura de filmes de CuNW depositados sobre Si/SiO₂ com diferentes densidades.

Observa-se claramente que a diminuição na densidade dos nanofios depositados pode acarretar em uma perda de condutividade, devido à ocorrência de nanofios isolados (sem conectividade e, portanto de forma descontínua), sendo assim impossível medir os valores de R_s dos filmes. Isto foi observado para alguns filmes de CuNWs obtidos com transmitância maior que 92%. Observa-se também que os filmes quando comparados entre si, apresentam valores muito diferentes de R_s .

Recentemente estudos teóricos mostraram que a utilização de um sistema contendo grafeno/nanofios metálicos pode levar à diminuição na resistência de folha do filme híbrido, tornando-o mais condutor e com transmitância aceitável para ser utilizado com ETCs.^[176] Baseado nestes estudos, os filmes híbridos de **rGO-2/CuNW** foram testados como ETCs. Primeiramente foram feitas medidas de resistência de folha e transmitância destes nanocompósitos e os dados estão presentes na Figura 42, juntamente com os dados dos filmes puros de **CuNW** e **rGO-2** ilustrados anteriormente, para comparação.

A primeira observação é que os filmes de **rGO-2/CuNW** apresentam menores valores de R_s e aproximadamente as mesmas transmitâncias que os filmes dos

materiais isolados, e que os valores de R_s variam em função do aumento de transmitância, seguindo a mesma tendência do que foi observado nos materiais puros.

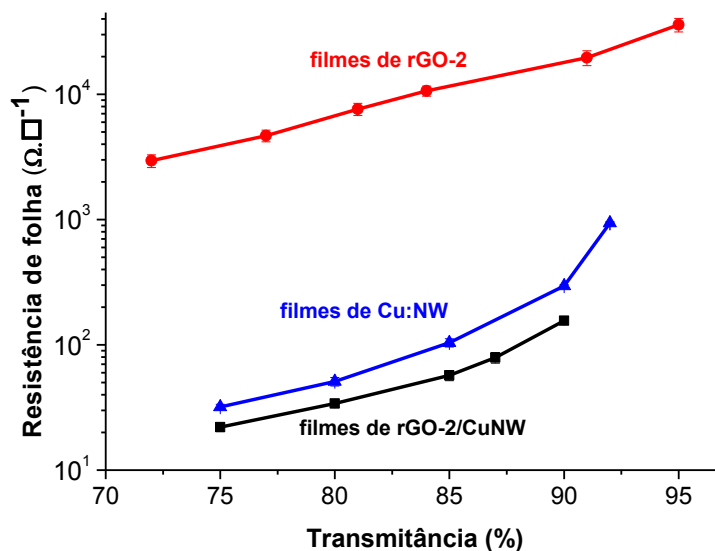


Figura 42. Valores de R_s em função da transmitância dos filmes rGO-2, CuNWs e rGO-2/CuNW.

Esta observação pode ser explicada pelo efeito sinérgico destes novos filmes. Nos nanocompósitos os nanofios apresentam um efeito de ponte, fazendo as conexões entre as folhas de rGO adjacentes ou em falhas de uma única folha de rGO, como ilustrado esquematicamente na Figura 43. Em ambos os casos, verifica-se uma diminuição na resistência de contato e um aumento no número de caminhos para os portadores de carga, explicando a diminuição na R_s .^[43, 118]

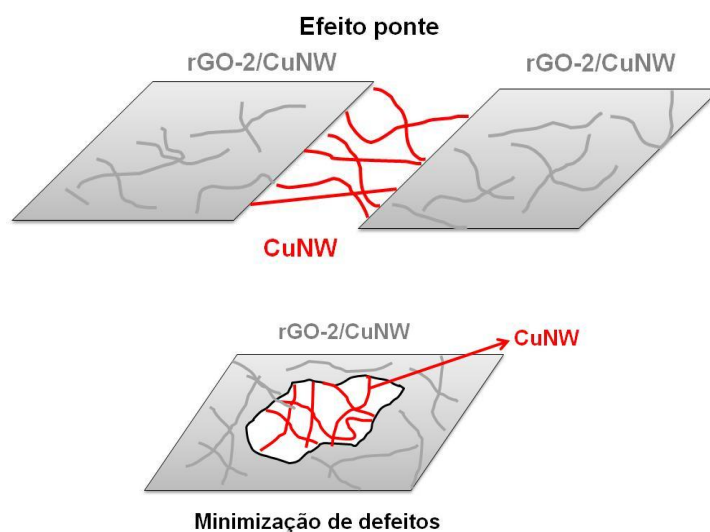


Figura 43. Esquema do nanofios atuando no efeito ponte (superior) e na minimização de defeitos nos filmes de rGO-2/CuNW (inferior).

O rGO-2, por sua vez, ainda pode atuar como agente de preenchimento entre os nanofios metálicos depositados, promovendo uma condutividade bidimensional no transporte de cargas, este efeito, esquematicamente representado na Figura 44 (A), pode ser observado na uma imagem de MEV do nanocompósito (Figura 44 (B)), confirmando o efeito de recobrimento do **rGO-2** sobre os CuNWs.

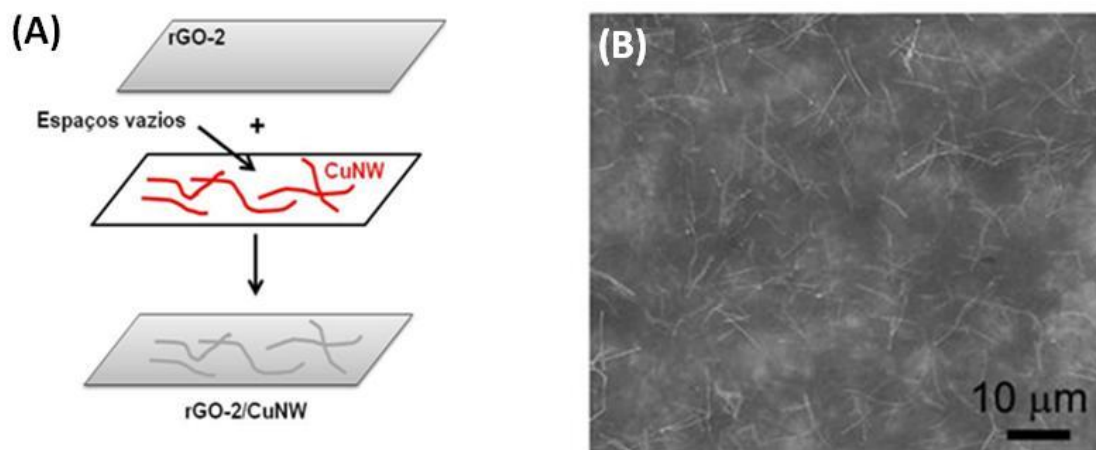


Figura 44. Esquema ilustrativo do recobrimento dos espaços vazios (A), e imagem de microscopia eletrônica de varredura de um filme de rGO-2/CuNWs (B).

Nota-se na Figura 44 (B) que o filme de **rGO-2** está todo depositado sobre o filme de **CuNWs**, formando uma espécie de película protetora sobre o material metálico. Esta deposição tem ainda um efeito importante de proteção (prevenção) dos CuNWs contra oxidação.

Baseado nos resultados de transmitância e R_s apresentados pelos nanocompósitos, pode-se dizer que estes apresentam as características necessárias para serem utilizados como ETCs e como possíveis substitutos dos materiais convencionais.

Buscando analisar a estabilidade dos nanocompósitos e verificar o possível efeito protetor contra oxidação proveniente do recobrimento do filme de **rGO-2** sobre os nanofios metálicos,^[177] filmes de nanocompósitos e de CuNWs puros foram caracterizados após serem aquecidos em uma placa de petri a 60 °C por 72 horas em atmosfera ambiente. Os dados foram comparados com dois filmes idênticos que foram deixados em temperatura ambiente dentro da capela. Durante alguns intervalos de tempo foram medidos os valores de R_s destes filmes, e os resultados estão representados na Figura 45. Nota-se claramente uma elevada variação (aumento) da R_s em função do tempo e da temperatura no filme puro de **CuNW**, podendo esta variação, ser atribuída à oxidação desse metal. Porém, para os filmes de **rGO-**

2/CuNW submetidos ao mesmo tratamento térmico, este comportamento não é observado, confirmando a proteção do **rGO-2** contra a oxidação dos fios de cobre.

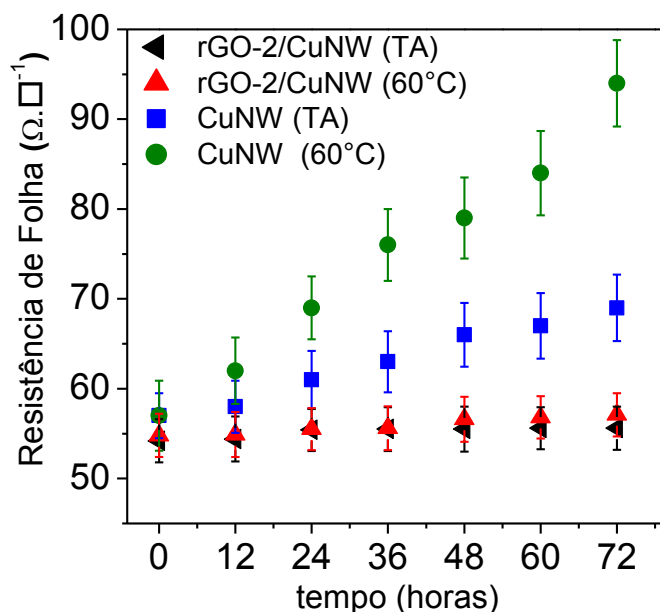


Figura 45. Valores de Rs dos diferentes filmes de rGO-2/CuNW e de CuNWs puros submetidos a diferentes tratamentos térmicos. TA= temperatura ambiente.

No intuito de comprovar a oxidação dos CuNWs e o efeito de proteção do **rGO-2** em relação a oxidação do metal, os filmes de CuNW (tratados ou não tratados) e um filme de nanocompósito tratado termicamente, foram analisados por espectroscopia Raman e XPS. Os espectros Raman estão ilustrados na Figura 46. Pode-se observar a presença de algumas bandas entre 200 e 800 cm^{-1} nos espectros dos filmes puros, atribuídas à formas oxidadas de cobre: as bandas em 291, 342, 500 e 623 cm^{-1} são atribuídas a CuO; bandas em 214 e 644 cm^{-1} referentes a Cu₂O e por fim entre um conjunto de bandas entre 450-470 e 540-580 cm^{-1} atribuídas ao Cu(OH)₂.^[117, 178-179] Nota-se uma elevada intensidade destas bandas nos filmes puros aquecidos, em relação aos filmes mantidos em temperatura ambiente, o que sugere o favorecimento do crescimento de alguns óxidos (CuO e Cu₂O) em função da elevação da temperatura.

Quando comparamos os espectros dos nanofios puros com os do nanocompósito, nota-se que a intensidade das bandas de óxido de cobre em relação aos filmes puros é bem menor (ou imperceptível). A presença das bandas em 214 e 644 cm^{-1} em muito baixa intensidade, sugere que há a formação de uma pequena quantidade de Cu₂O no momento da deposição dos nanofios no substrato alvo. Estes resultados comprovam a importante atuação do grafeno como um agente protetor

contra a oxidação do metal, corroborando com os dados de Rs em função do tratamento térmico apresentados na Figura 45.

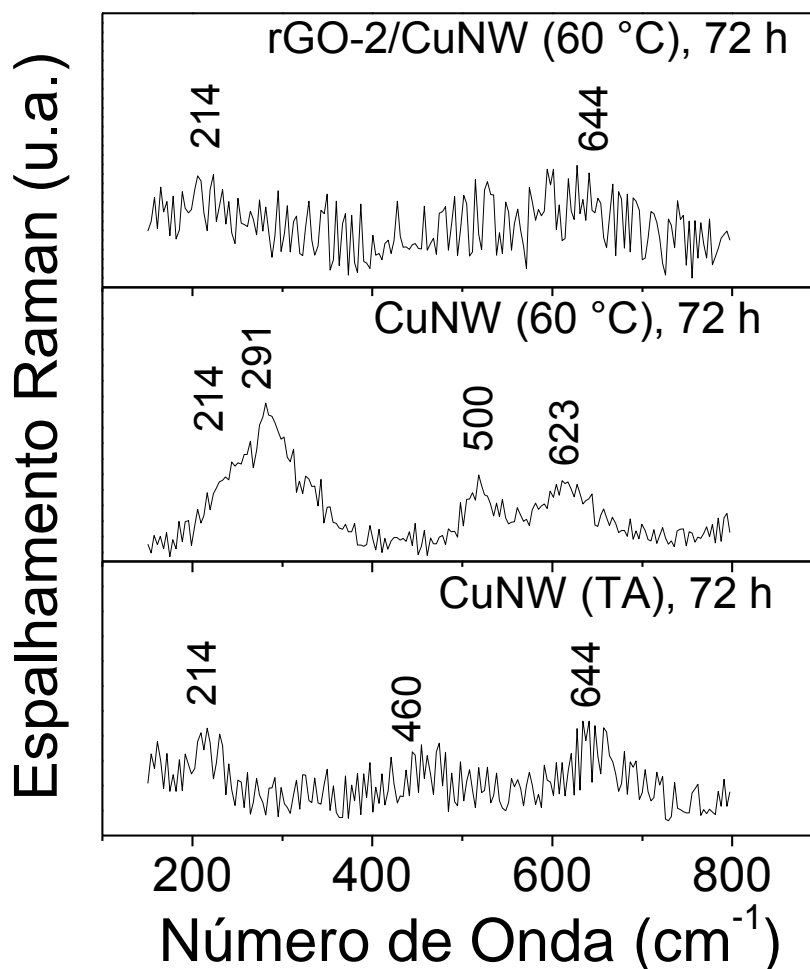


Figura 46. Espectros de Raman dos filmes de CuNW puros e rGO-2/CuNW tratados e não tratados termicamente. TA= temperatura ambiente.

Os espectros de XPS destes mesmos filmes, obtidos em alta resolução na região do $\text{Cu}2p_{2/3}$ (932,4 eV), estão presentes Figura 47. Analisando o espectro do filme de nanofios puros não tratados termicamente, nota-se a presença de um pico intenso em aproximadamente 932,4 eV (referente a Cu e/ou Cu_2O)^[180] e também um pico de menor intensidade em 934,7 eV, atribuído a $\text{Cu}(\text{OH})_2$.^[181] O filme de CuNWs tratado termicamente apresenta o pico de óxido mais intenso, além de picos em 943,1, 940,3 e 933,6 eV referentes aos picos satélites (*shake-up*) do Cu^{II} (CuO), que segundo a literatura devem aparecer entre as linhas principais $\text{Cu}2p_{2/3}$ e $\text{Cu}2p_{1/2}$ (933,1 e 953,0 eV).^[182-183]

A presença dos picos satélites comprova que o tratamento térmico induz à oxidação do metal, preferencialmente na forma de CuO , fato este que não ocorre nos

demais filmes. O espectro referente ao nanocompósito **rGO-2/CuNW** não apresenta os picos característicos do cobre na sua forma oxidada, o que novamente indica que o filme de **rGO-2** depositado sobre os nanofios metálicos realmente age como uma barreira protetora contra a oxidação do cobre.

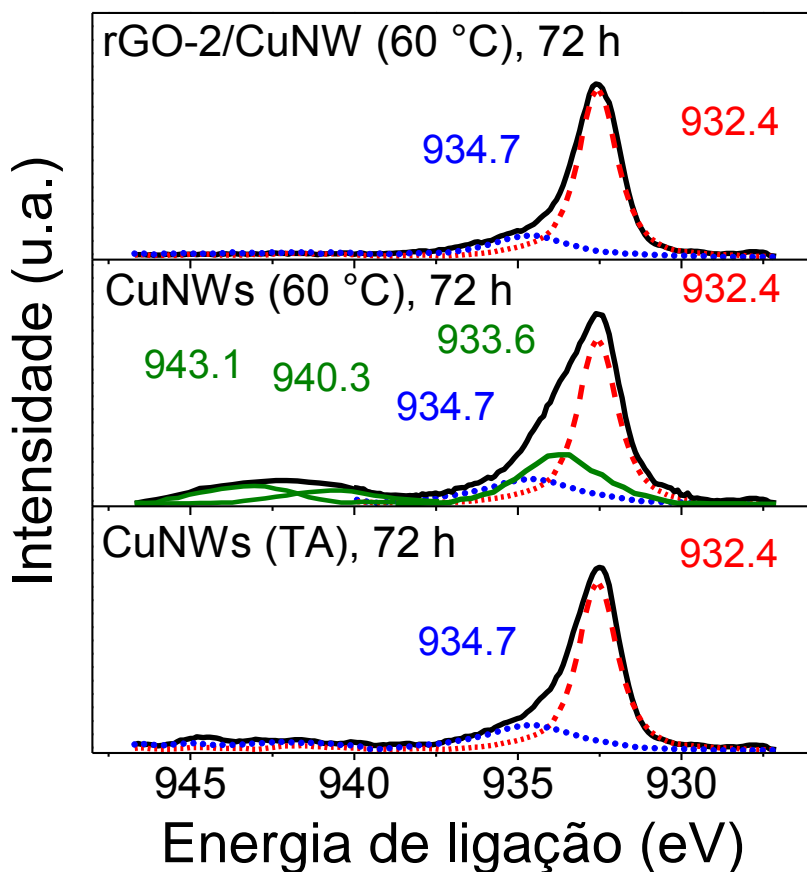
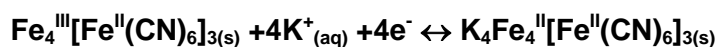


Figura 47. Espectros de XPS dos filmes de CUNW puros e rGO-2/CuNW tratados e não tratados termicamente.

Com o intuito de avaliar a possibilidade real de utilização do filme de **rGO-2/CuNW** como um possível substituto do ITO, este foi utilizado como um eletrodo de trabalho para: i) eletrodepositar azul da Prússia e ii) verificar a viabilidade de ser utilizado em um dispositivo eletrocromico com Azul da Prússia (AP). As cores do AP podem variar de azul a incolor através de redução causada pela conversão de composto de valência mista (Fe^{II} , Fe^{III}) para um composto com valência única (Fe^{II}),^[123, 184] de acordo com a equação a seguir.



onde o composto $\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$ apresenta cor azul enquanto o composto $\text{K}_4\text{Fe}_4^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$ não apresenta cor.

Para que se verificasse o efeito do **rGO-2** no dispositivo e a real eficiência do nanocompósito, o eletrodo de trabalho foi construído de modo especial, onde em uma metade do eletrodo havia depositado apenas os **CuNW** e a outra metade o nanocompósito **rGO-2/CuNW**. Estas duas porções podem ser visualmente identificadas, como observado na Figura 48 (A).

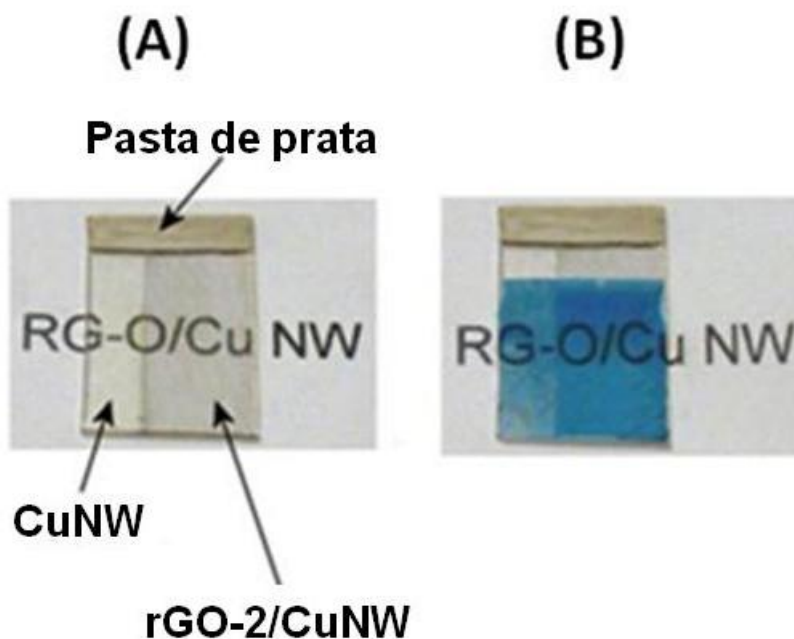


Figura 48. Imagem fotográfica do eletrodo antes (A) e após a eletrodeposição de AP (B).

O primeiro passo foi realizar a eletrodeposição do AP, de acordo com o método descrito na parte experimental. A Figura 48 (B) apresenta uma imagem fotográfica do eletrodo modificado, indicando que houve a deposição do AP sobre todo o material (ou seja, sobre a porção contendo somente CuNW e contendo o nanocompósito). Após a deposição do AP, os eletrodos modificados foram testados em relação às suas propriedades eletrocrômicas.

A Figura 49 apresenta os espectros dos filmes no seu estado colorido e incolor. Ainda, foi calculado o tempo necessário para que se observasse uma mudança no estado cromático, sendo o tempo de coloração (incolor/azul) igual a 95 s e o tempo de clareamento (azul/incolor) igual a 75 s. Os tempos de resposta observados para essa amostra estão claramente de acordo com os tempos descritos para filmes de AP sobre ITO.^[123, 184-185]

A Figura 49 indica que o filme **rGO-2/CuNW/AP** apresenta uma variação de transmitância de aproximadamente 50%, entre os estados claro e escuro, sendo este

um valor considerado muito bom para um eletrodo transparente utilizado como um dispositivo eletrocromico.

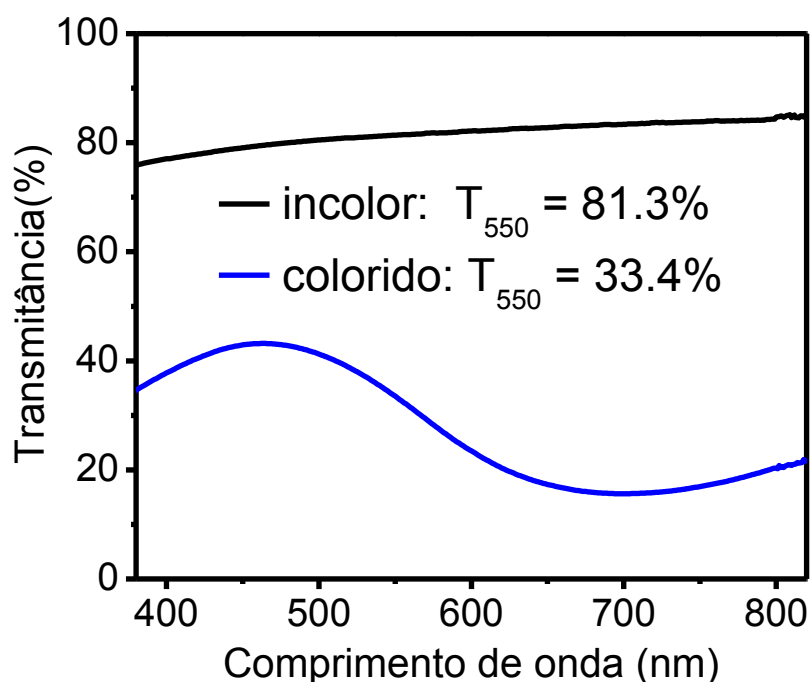


Figura 49. Espectros de transmitância dos ETCs modificados (rGO-2/CuNW/AP) no seus estados colorido e incolor.

Observou-se ainda um fato bastante interessante: após aplicação de potencial para reduzir o filme de AP, tornando-o incolor, a parte do eletrodo constituída apenas pelos CuNWs não teve sua cor alterada, conforme observado na Figura 50.

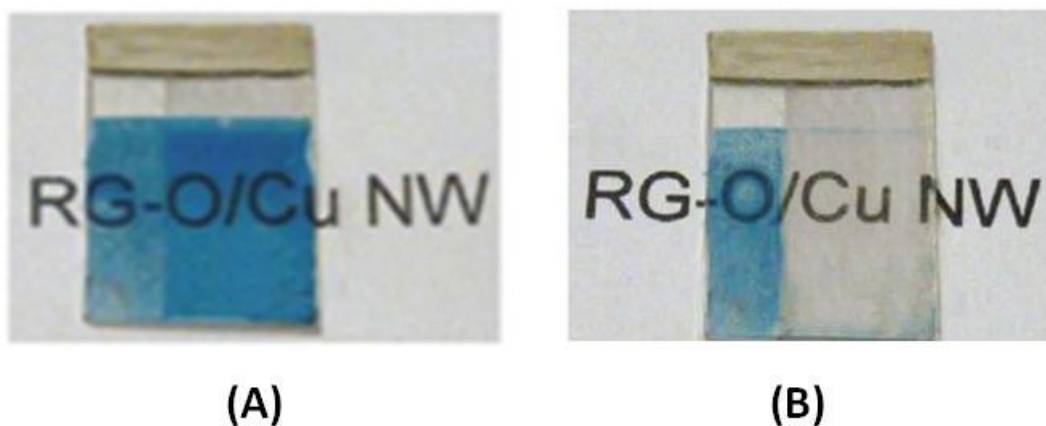


Figura 50. Imagem fotográfica do ETC rGO-2/CuNW/AP antes (A) e depois (B) da redução do AP.

A irreversibilidade eletrocrômica observada para o filme contendo Cu/NW pode ser explicada pelo consumo (oxidação) do cobre metálico, quando em contato direto com o eletrólito de síntese do AP, levando à formação de algum análogo de AP (hexacianoferrato de cobre), ou seja, os fios de cobre que deveriam atuar somente como eletrodos reagem com a solução de hexacianoferrato causando a interrupção da condutividade no eletrodo. Assim, esta porção do ETC não é afetada pelo potencial redutivo aplicado, e o material não é reduzido. Este fato é comprovado quando se observa que há a deposição do análogo de AP pela reação imediata do filme de CuNW com ferricianeto sem aplicação de potencial. Isto também é facilmente observado quando mergulhamos o eletrodo (ou um pedaço de cobre) dentro da solução de síntese e o retiramos alguns segundos depois. É possível observar sobre o metal a formação de uma camada azul, característica de AP.

O consumo dos CuNW provoca uma perda na conectividade da rede de nanofios, fazendo com que esta porção do eletrodo não seja mais condutora. Com isso o potencial aplicado na pasta de prata para reduzir o AP depositado não entra em contato com a porção **CuNW/AP**. Este fenômeno não é observado na porção constituída por **rGO-2/CuNW/AP**, uma vez que o filme de **rGO-2**, além de atuar como um dos filmes condutores neste nanocompósito, atua também como uma película protetora dos CuNWs, não permitindo que ocorra esta reação de formação de um análogo de AP, juntamente com o consumo de cobre. Vale constar aqui que o eletrodo nanocompósito foi ciclado por 30 vezes e o mesmo não perdeu seu caráter eletrocrômico, mostrando uma certa resistência e estabilidade do **rGO-2/CuNW**.

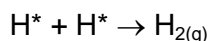
Com isso pode-se dizer que através da deposição de filmes de **rGO-2** sobre filmes de **CuNW**, foi possível obter nanocompósitos com características necessárias para serem considerados ETCs. Os filmes de **rGO-2** apresentam um caráter protetor contra a oxidação dos CuNWs, e quando os filmes de **rGO-2/CuNW** foram testados como eletrodos de trabalho em dispositivos eletrocrômicos com azul da Prússia, apresentaram considerada estabilidade e bom desempenho.

4.5 Nanocompósitos rGO-3/AgNW.

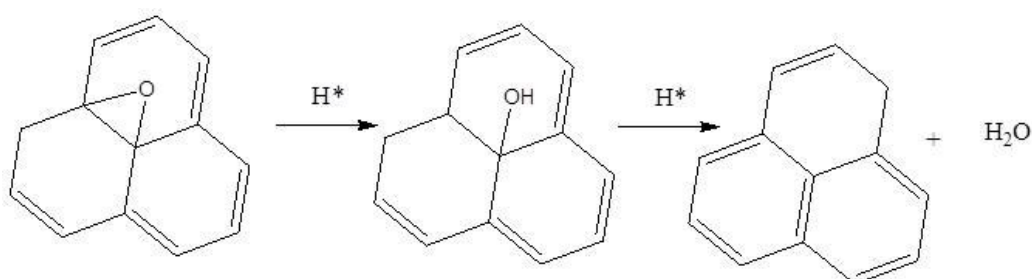
Após preparado o sistema **Al/GO-2/PMMA**, este foi mergulhado em uma solução ácida de HCl (2 mol.L^{-1}), conforme descrito na seção experimental. A reação entre o metal e o ácido é uma reação que gera muito calor, e também uma espécie intermediária bastante reativa, o hidrogênio nascente, aqui descrito por H^* .^[186]



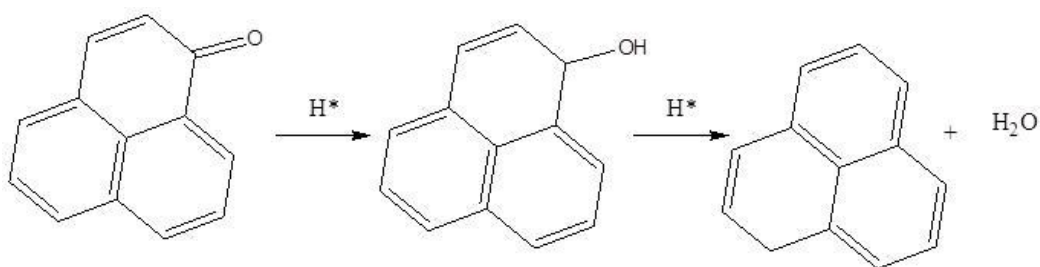
Este H^* é um forte agente redutor, capaz de reduzir os grupos oxigenados e restaurar algumas ligações duplas ($\text{C}=\text{C}$) nas estruturas do GO, gerando o rGO. Hidrogênio nascente é comumente gerado na superfície de um metal quando oxidado em solução^[187] ou pela redução eletroquímica de íons H^+ em alguns catodos.^[188] Este material tem um tempo de vida extremamente curto e se recombina rapidamente formando moléculas de $\text{H}_{2(g)}$, conforme descrito na equação abaixo.^[120]



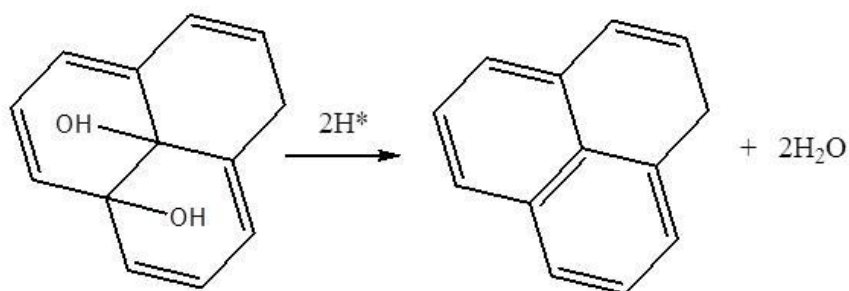
As reações de redução entre o H^* e os grupamentos óxidos do GO estão esquematicamente representados nos esquemas a seguir.^[120]



A equação descrita a seguir representa uma reação característica de reduções de epóxilas, formando hidroxilas que por sua vez são reduzidas, restaurando a ligação dupla entre os átomos de carbono e liberando moléculas de água.



A equação abaixo representa a redução de cetonas, formando alcoóis (hidroxilas secundárias), que como no exemplo anterior são reduzidos novamente causando a reestruturação da ligação dupla $\text{C}=\text{C}$ e liberando moléculas de água.



A equação acima apresenta o esquema da reação de redução de hidroxilas terciárias, que mais uma vez restauram as ligações duplas entre os átomos de carbono presentes no rGO, liberando moléculas de água.

Neste sistema, além da redução por H^* , o GO pode ainda ser reduzido parcialmente na interface GO/Al através de transferência de elétrons do metal, devido ao alto potencial de redução do Al/Al^{3+} (-168 eV) quando comparado com o da N_2H_4 (-116 eV).^[189]

Baseados nos esquemas descritos anteriormente, os filmes de **GO-2** suportados em PMMA foram reduzidos pelo H^* *in situ* após a reação entre a solução ácida de HCl e o alumínio, formando consequentemente um filme de rGO, aqui denominado **rGO-3** suportados em PMMA. Visando comprovar a redução, os filmes de **rGO-3** foram analisados por espectroscopia Raman, e comparados com um filme de **GO-2**, Figura 51. Observa-se, que ambos os materiais apresentam as bandas características de materiais grafíticos (D, G, D' e G'), conforme discutido anteriormente. Após a redução do **rGO-3** nota-se uma diminuição na intensidade das banda G em relação à D, correspondente à formação de ilhas de grafeno em meio a carbonos com hibridização diferente de sp^2 , fato este já bastante discutido na literatura.^[39] Observa-se também uma melhor definição da banda G', sendo este mais um fator indicativo da redução.

Buscando comprovar a redução, o filme de **rGO-3** foi caracterizado por XPS, e comparado com um filme de GO e um de rGO reduzido com N_2H_4 . A Figura 52 mostra os espectros de XPS destes filmes obtidos na região do C1s

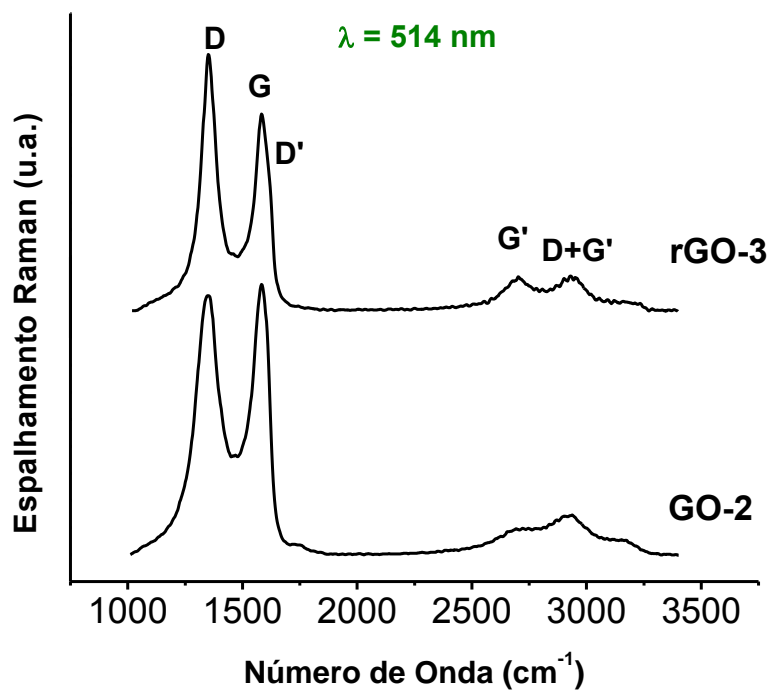


Figura 51. Espectro Raman em 514 nm do rGO-3 e do GO-2.

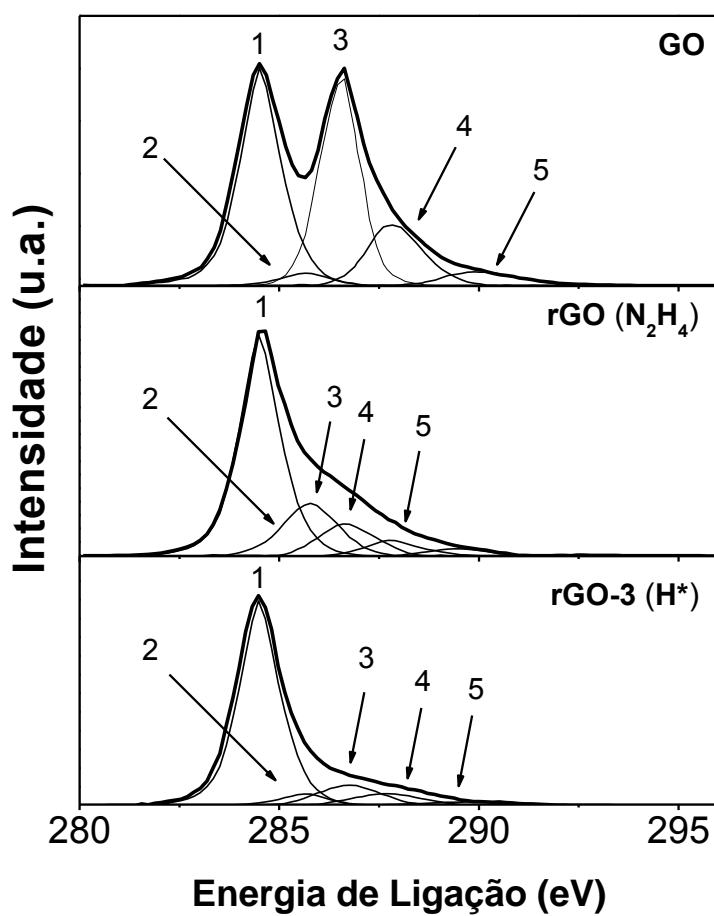


Figura 52. Espectros de XPS do GO, rGO reduzido com N₂H₄ e rGO-3.

A deconvolução do espectro C1s do GO apresenta os picos relacionados a ligações C-C (284,5 eV), C-OH (285,7 eV), C-O (286,6 eV), C=O (287,8 eV) e O-C=O (289,1 eV), representados na Figura 46 pelos números 1 a 5 respectivamente.^[6, 39, 189] Observa-se que após a redução com N_2H_4 há uma diminuição significativa na intensidade relativa dos picos relacionados às ligações C-O, C=O e O-C=O, indicando que a redução do GO ocorreu. Quando analisamos o espectro referente ao **rGO-3**, podemos notar que a diminuição na intensidade relativa destes mesmos picos é ainda maior que o comparado com a redução com N_2H_4 , conferindo definitivamente o sucesso desta rota de redução do GO. Observa-se também que o pico em 285,7 eV apresenta um alargamento, correspondente à incorporação de nitrogênio proveniente da N_2H_4 (espécie de dopagem). Este pico se sobrepõe ao pico referente à ligação C-OH, sendo este fenômeno já descrito na literatura.^[33]

Foram ainda realizadas medidas de absorbância de um filme de **rGO-3**, e o espectro obtido está ilustrado na Figura 53. Observa-se a presença da banda centrada em 270 nm, referente à restauração da ligação C=C, e a ausência da banda em 300 nm, característica da presença dos grupamentos oxigenados, como discutido anteriormente.^[133]

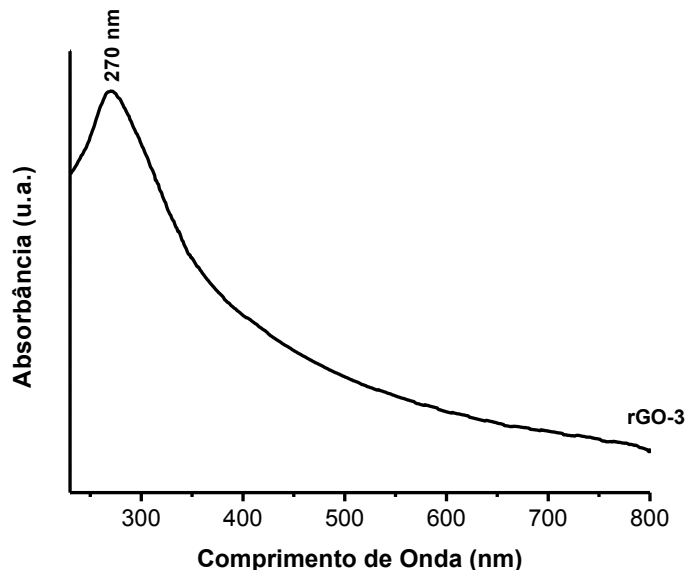


Figura 53. Espectro UV-Vis de um filme de rGO-3.

Observando os resultados obtidos das três técnicas de caracterização utilizadas anteriormente, pode-se dizer que a redução proveniente do H^+ é bastante eficiente, e mais efetiva quando comparada com N_2H_4 . As medidas de R_s dos filmes de **rGO-3** e de filmes reduzidos com N_2H_4 , estão ilustradas na Figura 54. Cada ponto

na Figura 54 corresponde a um filme preparado a partir de diferentes concentrações de **GO-2** sobre o alumínio (vermelho) ou sobre o quartzo (redução com N_2H_4 , pontos pretos). Os números de 1 a 7 (vermelho) e 1 a 5 (preto) correspondem à ordem crescente de concentração, conforme detalhes na parte experimental.

Conforme observado na Figura 54, os filmes apresentam o mesmo comportamento, que é de aumento nos valores de R_s em função da diminuição da transmitância dos filmes. Nota-se claramente que os filmes reduzidos com H^+ apresentam valores de R_s menores que os reduzidos com N_2H_4 , corroborando com a ideia de que a redução com H^+ é mais eficiente e restaura de uma forma melhor a superfície do rGO. Porém, esta melhor performance não é suficiente para que os filmes de **rGO-3** sejam considerados bons ETCs, por ainda apresentarem valor de R_s muito elevado.

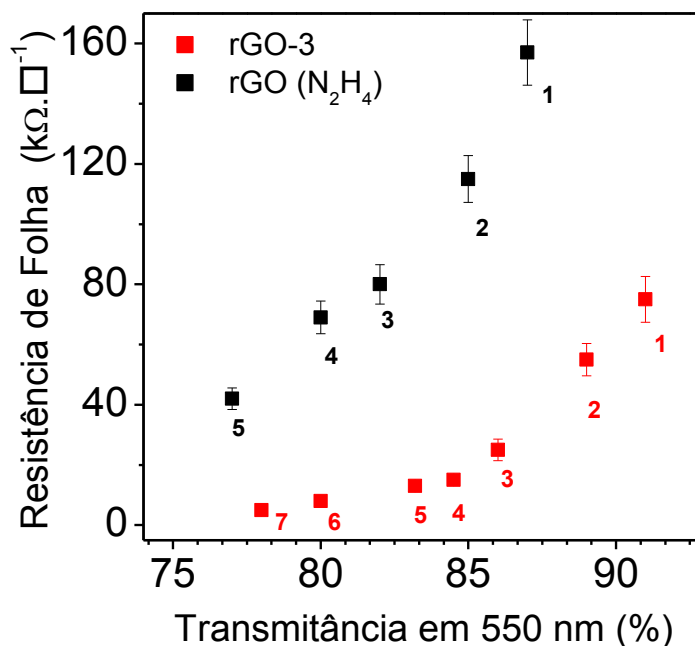


Figura 54. Valores de R_s em função da transmitância dos filmes de **rGO-3** e **rGO** reduzidos com N_2H_4 .

Um filme de **rGO-3** foi caracterizado por MEV, onde foi possível observar na Figura 55, que este apresenta uma superfície lisa, similar à superfície de filmes de GO depositados em substratos de vidro, seguidos de redução.^[43] Não foi possível observar na imagem de MEV nenhuma dobra, rachadura ou rugosidade, mostrando que o filme de **rGO-3** é bastante contínuo. Pode-se notar apenas as bordas das folhas de **rGO-3** que constituem o filme, indicadas pelas flechas brancas. Isto se apresenta

como uma grande vantagem deste filme, pois mesmo após transferido para outro substrato, este não apresenta nenhum defeito muito significativo.

Buscando obter ETCs com melhores condutividades, os filmes de **rGO-3** foram então transferidos sobre filmes de de AgNW suportados em PET, formando então filmes flexíveis de **rGO-3/AgNW**.

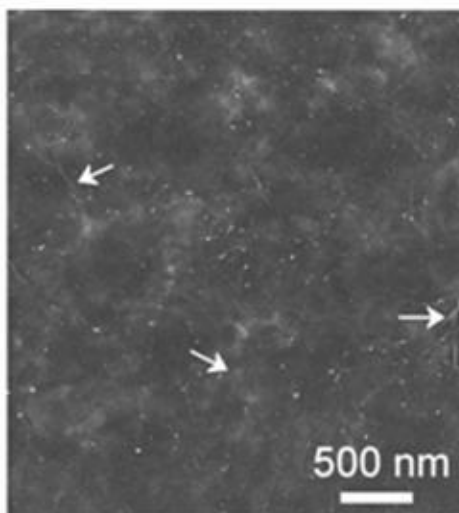


Figura 55. Imagem de microscopia eletrônica de varredura de um filme de rGO-3 depositado em Si/SiO₂.

Os filmes de **AgNW** apresentam elevada transmitância (~ 97%) e valores de R_s iguais a $210 \pm 18 \Omega \cdot \square^{-1}$. Entretanto, apresentam uma aparente baixa aderência no substrato, além da ausência de uma boa estabilidade química. A Figura 56 mostra uma imagem de MEV de um filme de **rGO-3/AgNW**.

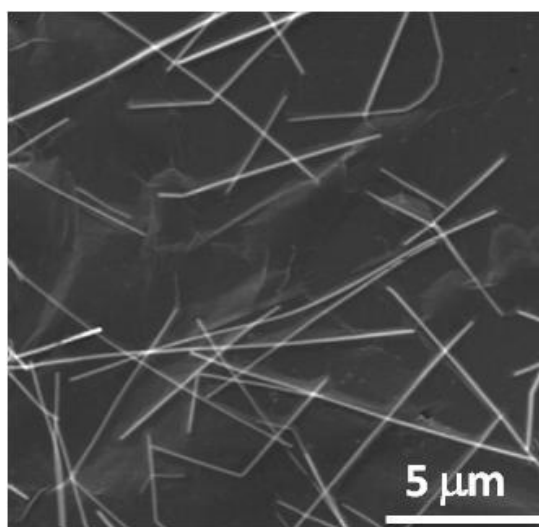


Figura 56. Imagem de microscopia eletrônica de varredura de um filme de rGO-3/AgNW.

Observa-se através da Figura 56 que, como o ocorrido anteriormente no nanocompósito **rGO-2/CuNW**, o filme de **rGO-3** recobre de forma homogênea todo o substrato de **AgNW** depositados sobre o PET, formando uma película condutora e protetora. Da mesma forma do observado para os CuNWs, esta película pode agir como um agente de transporte de carga bidimensional, além dos nanofios poderem atuar como agentes de efeito ponte entre folhas de **rGO-3**, ou ainda como agente minimizador de possíveis defeitos em folhas de **rGO-3**.

Baseado nestas informações e nos resultados obtidos anteriormente para outros nanocompósitos de rGO com nanofios metálicos, foram determinados os valores de transmitância e R_s de diferentes nanocompósitos **rGO-3/AgNW**. Os valores obtidos nestas análises estão descritos na Figura 57.

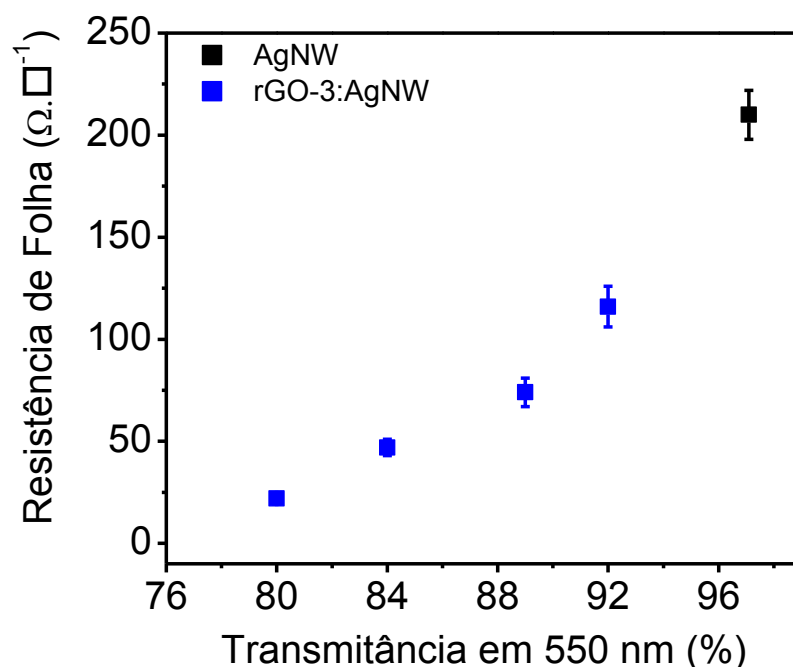


Figura 57. Valores de R_s em função da transmitância dos filmes de nanocompósitos rGO-3/AgNW e do filme de AgNW puro.

Nota-se que os nanocompósitos apresentam valores de R_s bem melhores que os materiais puros, onde é possível obter filmes com transmitância e R_s muito próximos dos valores do ITO, como por exemplo o filme com 92% de transmitância que apresenta R_s igual a $114 \pm 10 \Omega \cdot \square^{-1}$, ou ainda o filme com 89% de transmitância que apresenta R_s igual a $74 \pm 7 \Omega \cdot \square^{-1}$. Esta diminuição na condutividade pode estar baseada no efeito em que o filme de **rGO-3** produz quando depositado sobre os filmes

de AgNW, onde o material carbonáceo atua como ponte entre os nanofios isolados no filme, formando uma única rede condutora mais extensa e ausente de defeitos.

Por se tratarem de ETCs flexíveis (Figura 58(A)) os filmes de **rGO-3/AgNW** tiveram sua resistência observada quando o mesmo estava dobrado, onde a Figura 58 (B) apresenta os valores de resistência em função do raio de dobradura do filme.

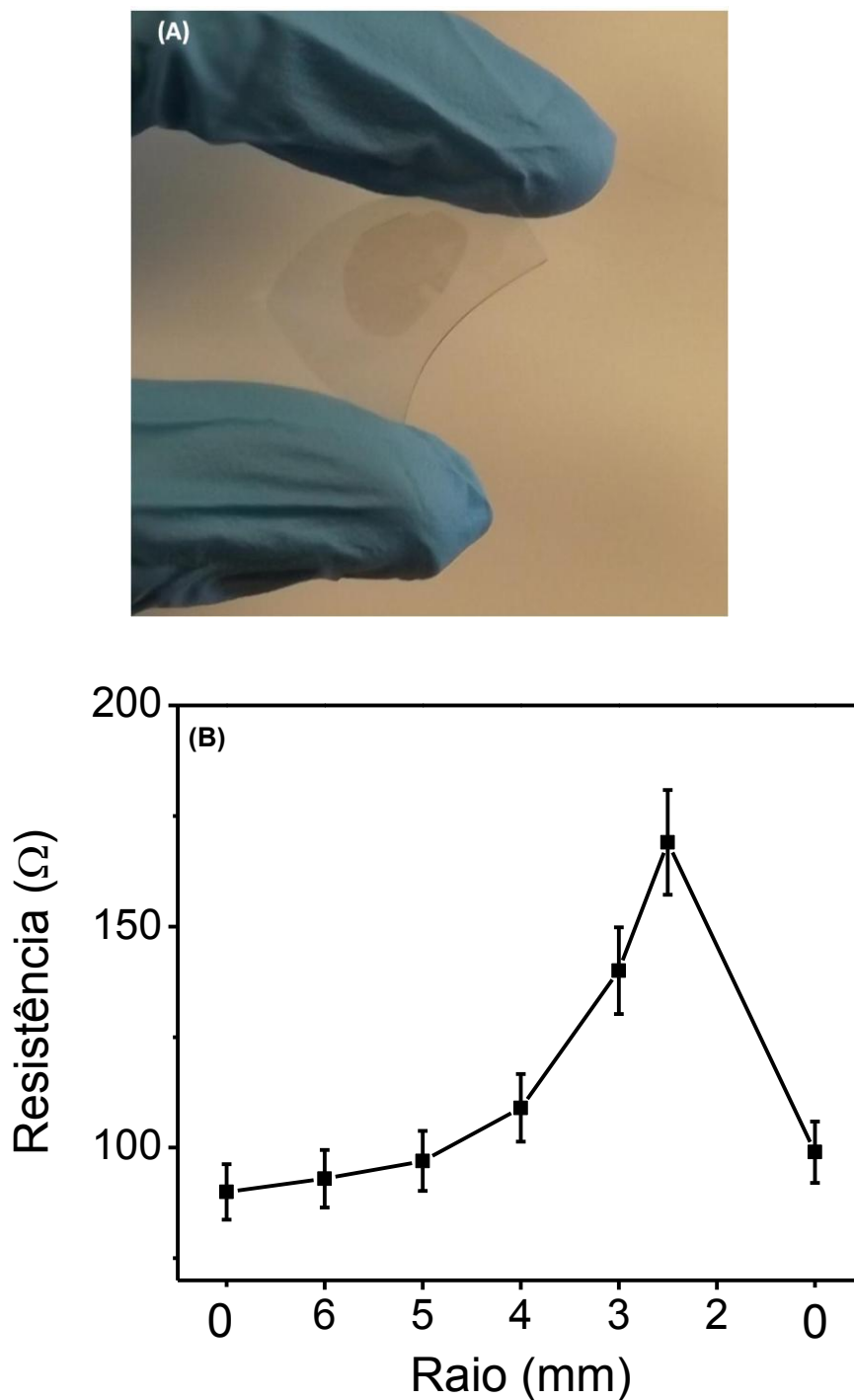


Figura 58. (A) Imagem fotográfica de um filme flexível de rGO-3/AgNW; (B) Variação de resistência em função do raio utilizado para dobrar o filme de rGO-3/AgNW flexível.

Através dos resultados obtidos, nota-se que os filmes não apresentam uma mudança significativa nos seus valores de resistência quando dobrados com raios maiores ou iguais 5 mm. Porém, diminuindo ainda mais o raio, o nanocompósito passa a apresentar uma maior resistência, tendo seu ápice de resistência em 2,5 onde o valor observado é praticamente duas vezes maior que o observado no filme não dobrado (de 90 para 170 Ω). Nota-se ainda que após os filmes voltarem para seu estado inicial os valores de resistência acompanham o mesmo comportamento, voltando para valores muito próximos dos iniciais. Os filmes ainda foram dobrados por 100 vezes e os valores de resistência também não apresentaram variações significativas (\geq que 5%), mostrando que os nanocompósitos possuem uma estabilidade mecânica similar aos filmes puros de rGO^[35, 61] e AgNWs.^[57]

Em conclusão, pode-se dizer que utilizando o H* foi possível reduzir filmes de GO depositados sobre substratos de alumínio, que apresentaram valores de Rs melhores que filmes similares reduzidos de modo convencional. Quando depositados sobre substratos condutores e flexíveis de AgNW em PET, estes apresentaram valores de Rs muito bons, que atrelados aos valores de transmitância, nos permitem afirmar que estes filmes apresentam as características necessárias para serem considerados substitutos dos ETCs convencionais.

5. Conclusões

O trabalho desenvolvido cumpriu de modo satisfatório todos os objetivos propostos, gerando resultados bastante relevantes na área científica, que podem ser expandidos sem maiores dificuldades para a área tecnológica.

Através de esfoliação e oxidação química do grafite *bulk*, foi possível obter grafeno do tipo rGO, em grandes quantidades, quando comparados a outros métodos de síntese. Variando as condições nas rotas sintéticas, foi possível obter rGOs com diferentes características, tais como diferentes estabilidades térmicas e folhas de diferentes tamanhos. Através de diferentes metodologias foi possível a obtenção de filmes finos transparentes e condutores de todos os rGOs produzidos.

Através do método mecanoquímico, totalmente desenvolvido nesta tese, foi possível obter filmes finos de grafeno, com predominância de folhas do tipo tricamadas. Os filmes obtidos apresentaram valores de R_s e de transmitância similares aos encontrados na literatura para filmes puros de grafeno. O controle de espessura, condutividade e transmitância do filme foi demonstrado, o que corresponde a mais um avanço importante na tecnologia de preparação de filmes de grafeno.

Utilizando a técnica de polimerização interfacial obteve-se nanocompósitos inéditos de rGO e PANi, com diferentes proporções entre os componentes, onde a síntese e o processamento como filmes finos foram realizadas em uma única etapa. A presença do rGO nos nanocompósitos faz com que o polímero se estabilize em sua forma mais bipolarônica. Os nanocompósitos rGO/PANi apresentaram elevada transmitância e baixos valores de R_s . Alguns filmes apresentaram R_s igual a 42,5 e 60,6 $\Omega.\square^{-1}$ e transmitâncias iguais a 87% e 89%, sendo estes valores muito próximos aos do ITO, que representa o ETC comercial mais utilizado. Com isso pode-se afirmar que estes filmes são fortes candidatos a substitutos do ITO.

Filmes de rGO foram combinados com filmes de nanofios metálicos de cobre (CuNW) e de prata (AgNW), proporcionando a obtenção de nanocompósitos entre estes materiais. Estes nanocompósitos apresentaram valores bastante satisfatórios no que diz respeito a R_s e transmitância, podendo ser classificados como bons ETCs.

No nanocompósito rGO/CuNW notou-se que o filmes de rGO pode atuar como um agente protetor contra oxidação dos nanofios, e que quando utilizados em dispositivos eletrocromáticos a base de azul da Prússia este nanocompósito atuou de forma bastante eficiente e estável.

Observou-se também que o hidrogênio nascente pode reduzir de forma mais eficiente o GO, produzindo amostras de rGO mais condutores do que os comparados com outros agentes redutores mais comuns.

Como considerações finais, pode-se ressaltar o caráter inédito de todos os eletrodos transparentes condutores produzidos, uma vez que não há dados na literatura referente aos nanocompósitos obtidos neste trabalho.

Referências Bibliográficas

- [1] SOLDANO, C., MAHMOOD, A., DUJARDIN, E., Production, properties and potential of graphene. **Carbon**, v. 48, p.2127-2150, 2010.
- [2] LEE, C., WEI, X., KYSTAR, J. W., HONE, J., Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. **Science**, v. 321, p.385-388, 2008.
- [3] HLA, S. W., Graphene: Conductivity measurements pick up. **Nat Nano**, v. 7, p.693-694, 2012.
- [4] CAMPOS-DELGADO, J., KIM, Y. A., HAYASHI, T., MORELOS-GÓMEZ, A., HOFMANN, M., MURAMATSU, H., ENDO, M., TERRONES, H., SHULL, R. D., DRESSELHAUS, M. S., TERRONES, M., Thermal stability studies of CVD-grown graphene nanoribbons: Defect annealing and loop formation. **Chemical Physics Letters**, v. 469, p.177-182, 2009.
- [5] JANG, B., ZHAMU, A., Processing of nanographene platelets (NGPs) and NGP nanocomposites: a review. **Journal of Materials Science**, v. 43, p.5092-5101, 2008.
- [6] BECERRIL, H. A., MAO, J., LIU, Z., STOLTENBERG, R. M., BAO, Z., CHEN, Y., Evaluation of Solution-Processed Reduced Graphene Oxide Films as Transparent Conductors. **ACS Nano**, v. 2, p.463-470, 2008.
- [7] WATCHAROTONE, S., DIKIN, D. A., STANKOVICH, S., PINER, R., JUNG, I., DOMMETT, G. H. B., EVMENENKO, G., WU, S.-E., CHEN, S.-F., LIU, C.-P., NGUYEN, S. T., RUOFF, R. S., Graphene–Silica Composite Thin Films as Transparent Conductors. **Nano Letters**, v. 7, p.1888-1892, 2007.
- [8] NOVOSELOV, K. S., GEIM, A. K., MOROZOV, S. V., JIANG, D., ZHANG, Y., DUBONOS, S. V., GRIGORIEVA, I. V., FIRSOV, A. A., Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. **Science**, v. 306, p.666-669, 2004.
- [9] HANCOCK, Y., The 2010 Nobel Prize in physics—ground-breaking experiments on graphene. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 44, p.473001, 2011.
- [10] GEIM, A. K., NOVOSELOV, K. S., The rise of graphene. **Nat Mater**, v. 6, p.183-191, 2007.

- [11] ZHANG, B., LEE, W. H., PINER, R., KHOLMANOV, I., WU, Y., LI, H., JI, H., RUOFF, R. S., Low-Temperature Chemical Vapor Deposition Growth of Graphene from Toluene on Electropolished Copper Foils. **ACS Nano**, v. 6, p.2471-2476, 2012.
- [12] LI, X., CAI, W., AN, J., KIM, S., NAH, J., YANG, D., PINER, R., VELAMAKANNI, A., JUNG, I., TUTUC, E., BANERJEE, S. K., COLOMBO, L., RUOFF, R. S., Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils. **Science**, v. 324, p.1312-1314, 2009.
- [13] KRISHNAMOORTHY, K., VEERAPANDIAN, M., YUN, K., KIM, S. J., The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation. **Carbon**, v. 53, p.38-49, 2013.
- [14] YAN, J., ZHAO, Z., PAN, L., Growth and characterization of graphene by chemical reduction of graphene oxide in solution. **physica status solidi (a)**, v. 208, p.2335-2338, 2011.
- [15] PEI, S., CHENG, H.-M., The reduction of graphene oxide. **Carbon**, v. 50, p.3210-3228, 2012.
- [16] BERGER, C., SONG, Z., LI, T., LI, X., OGBAZGHI, A. Y., FENG, R., DAI, Z., MARCHENKOV, A. N., CONRAD, E. H., FIRST, P. N., DE HEER, W. A., Ultrathin Epitaxial Graphite: 2D Electron Gas Properties and a Route toward Graphene-based Nanoelectronics. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, p.19912-19916, 2004.
- [17] VAN BOMMEL, A. J., CROMBEEN, J. E., VAN TOOREN, A., LEED and Auger electron observations of the SiC(0001) surface. **Surface Science**, v. 48, p.463-472, 1975.
- [18] WANG, Z., WU, S., ZHANG, J., CHEN, P., YANG, G., ZHOU, X., ZHANG, Q., YAN, Q., ZHANG, H., Comparative studies on single-layer reduced graphene oxide films obtained by electrochemical reduction and hydrazine vapor reduction. **Nanoscale Research Letters**, v. 7, p.161, 2012.
- [19] VIINIKANOJA, A., WANG, Z., KAUPPILA, J., KVARNSTROM, C., Electrochemical reduction of graphene oxide and its in situ spectroelectrochemical characterization. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 14, p.14003-14009, 2012.

- [20] KOSYNKIN, D. V., HIGGINBOTHAM, A. L., SINITSKII, A., LOMEDA, J. R., DIMIEV, A., PRICE, B. K., TOUR, J. M., Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons. **Nature**, v. 458, p.872-876, 2009.
- [21] CATALDO, F., COMPAGNINI, G., PATANÉ, G., URSINI, O., ANGELINI, G., RIBIC, P. R., MARGARITONDO, G., CRICENTI, A., PALLESCHI, G., VALENTINI, F., Graphene nanoribbons produced by the oxidative unzipping of single-wall carbon nanotubes. **Carbon**, v. 48, p.2596-2602, 2010.
- [22] JANOWSKA, I., ERSEN, O., JACOB, T., VENNÉGUES, P., BÉGIN, D., LEDOUX, M.-J., PHAM-HUU, C., Catalytic unzipping of carbon nanotubes to few-layer graphene sheets under microwaves irradiation. **Applied Catalysis A: General**, v. 371, p.22-30, 2009.
- [23] HUMMERS, W. S., OFFEMAN, R. E., Preparation of Graphitic Oxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 80, p.1339-1339, 1958.
- [24] DREYER, D. R., PARK, S., BIELAWSKI, C. W., RUOFF, R. S., The chemistry of graphene oxide. **Chemical Society Reviews**, v. 39, p.228-240, 2010.
- [25] ZHU, Y., MURALI, S., CAI, W., LI, X., SUK, J. W., POTTS, J. R., RUOFF, R. S., Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications. **Advanced Materials**, v. 22, p.3906-3924, 2010.
- [26] SHEN, J., HU, Y., SHI, M., LU, X., QIN, C., LI, C., YE, M., Fast and Facile Preparation of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide Nanoplatelets. **Chemistry of Materials**, v. 21, p.3514-3520, 2009.
- [27] MARCANO, D. C., KOSYNKIN, D. V., BERLIN, J. M., SINITSKII, A., SUN, Z., SLESAREV, A., ALEMANY, L. B., LU, W., TOUR, J. M., Improved Synthesis of Graphene Oxide. **ACS Nano**, v. 4, p.4806-4814, 2010.
- [28] WU, Z.-S., REN, W., GAO, L., LIU, B., JIANG, C., CHENG, H.-M., Synthesis of high-quality graphene with a pre-determined number of layers. **Carbon**, v. 47, p.493-499, 2009.
- [29] BEI, F., HOU, X., CHANG, S. L. Y., SIMON, G. P., LI, D., Interfacing Colloidal Graphene Oxide Sheets with Gold Nanoparticles. **Chemistry – A European Journal**, v. 17, p.5958-5964, 2011.

- [30] KUILA, T., BOSE, S., MISHRA, A. K., KHANRA, P., KIM, N. H., LEE, J. H., Chemical functionalization of graphene and its applications. **Progress in Materials Science**, v. 57, p.1061-1105, 2012.
- [31] TIEN, H.-W., HUANG, Y.-L., YANG, S.-Y., HSIAO, S.-T., LIAO, W.-H., LI, H.-M., WANG, Y.-S., WANG, J.-Y., MA, C.-C. M., Preparation of transparent, conductive films by graphene nanosheet deposition on hydrophilic or hydrophobic surfaces through control of the pH value. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, p.2545-2552, 2012.
- [32] ZHU, P., SHEN, M., XIAO, S., ZHANG, D., Experimental study on the reducibility of graphene oxide by hydrazine hydrate. **Physica B: Condensed Matter**, v. 406, p.498-502, 2011.
- [33] FAN, Z., WANG, K., WEI, T., YAN, J., SONG, L., SHAO, B., An environmentally friendly and efficient route for the reduction of graphene oxide by aluminum powder. **Carbon**, v. 48, p.1686-1689, 2010.
- [34] PARK, S., AN, J., JUNG, I., PINER, R. D., AN, S. J., LI, X., VELAMAKANNI, A., RUOFF, R. S., Colloidal Suspensions of Highly Reduced Graphene Oxide in a Wide Variety of Organic Solvents. **Nano Letters**, v. 9, p.1593-1597, 2009.
- [35] YAMAGUCHI, H., EDA, G., MATTEVI, C., KIM, H., CHHOWALLA, M., Highly Uniform 300 mm Wafer-Scale Deposition of Single and Multilayered Chemically Derived Graphene Thin Films. **ACS Nano**, v. 4, p.524-528, 2010.
- [36] BANHART, F., KOTAKOSKI, J., KRASHENINNIKOV, A. V., Structural Defects in Graphene. **ACS Nano**, v. 5, p.26-41, 2010.
- [37] MEYER, J. C., KISIELOWSKI, C., ERNI, R., ROSSELL, M. D., CROMMIE, M. F., ZETTL, A., Direct Imaging of Lattice Atoms and Topological Defects in Graphene Membranes. **Nano Letters**, v. 8, p.3582-3586, 2008.
- [38] ERICKSON, K., ERNI, R., LEE, Z., ALEM, N., GANNETT, W., ZETTL, A., Determination of the Local Chemical Structure of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide. **Advanced Materials**, v. 22, p.4467-4472, 2010.
- [39] STANKOVICH, S., DIKIN, D. A., PINER, R. D., KOHLHAAS, K. A., KLEINHAMMES, A., JIA, Y., WU, Y., NGUYEN, S. T., RUOFF, R. S., Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. **Carbon**, v. 45, p.1558-1565, 2007.

- [40] ZHOU, S. Y., SIEGEL, D. A., FEDOROV, A. V., LANZARA, A., Metal to Insulator Transition in Epitaxial Graphene Induced by Molecular Doping. **Physical Review Letters**, v. 101, p.086402, 2008.
- [41] KI KANG, K., ALFONSO, R., YUMENG, S., HYESUNG, P., LAIN-JONG, L., YOUNG HEE, L., JING, K., Enhancing the conductivity of transparent graphene films via doping. **Nanotechnology**, v. 21, p.285205, 2010.
- [42] SUI, Z., MENG, Q., ZHANG, X., MA, R., CAO, B., Green synthesis of carbon nanotube-graphene hybrid aerogels and their use as versatile agents for water purification. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, p.8767-8771, 2012.
- [43] KHOLMANOV, I. N., STOLLER, M. D., EDGEWORTH, J., LEE, W. H., LI, H., LEE, J., BARNHART, C., POTTS, J. R., PINER, R., AKINWANDE, D., BARRICK, J. E., RUOFF, R. S., Nanostructured Hybrid Transparent Conductive Films with Antibacterial Properties. **ACS Nano**, v. 6, p.5157-5163, 2012.
- [44] SREEPRASAD, T. S., MALIYEKKAL, M. S., DEEPTI, K., CHAUDHARI, K., XAVIER, P. L., PRADEEP, T., Transparent, Luminescent, Antibacterial and Patternable Film Forming Composites of Graphene Oxide/Reduced Graphene Oxide. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 3, p.2643-2654, 2011.
- [45] YIN, Z., SUN, S., SALIM, T., WU, S., HUANG, X., HE, Q., LAM, Y. M., ZHANG, H., Organic Photovoltaic Devices Using Highly Flexible Reduced Graphene Oxide Films as Transparent Electrodes. **ACS Nano**, v. 4, p.5263-5268, 2010.
- [46] HE, Q., SUDIBYA, H. G., YIN, Z., WU, S., LI, H., BOEY, F., HUANG, W., CHEN, P., ZHANG, H., Centimeter-Long and Large-Scale Micropatterns of Reduced Graphene Oxide Films: Fabrication and Sensing Applications. **ACS Nano**, v. 4, p.3201-3208, 2010.
- [47] WU, J., AGRAWAL, M., BECERRIL, H. C. A., BAO, Z., LIU, Z., CHEN, Y., PEUMANS, P., Organic Light-Emitting Diodes on Solution-Processed Graphene Transparent Electrodes. **ACS Nano**, v. 4, p.43-48, 2009.
- [48] JIANG, B., TIAN, C., WANG, L., SUN, L., CHEN, C., NONG, X., QIAO, Y., FU, H., Highly concentrated, stable nitrogen-doped graphene for supercapacitors: Simultaneous doping and reduction. **Applied Surface Science**, v. 258, p.3438-3443, 2012.

- [49] MIN, K., HAN, T. H., KIM, J., JUNG, J., JUNG, C., HONG, S. M., KOO, C. M., A facile route to fabricate stable reduced graphene oxide dispersions in various media and their transparent conductive thin films. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 383, p.36-42, 2012.
- [50] XIE, J., WANG, H., BAI, H., YANG, P., SHI, M., GUO, P., WANG, C., YANG, W., SONG, H., Wormlike Micelle Assisted Rod Coating: A General Method for Facile Fabrication of Large-Area Conductive Nanomaterial Thin Layer onto Flexible Plastics. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 4, p.2891-2896, 2012.
- [51] HU, L., HECHT, D. S., GRÜNER, G., Carbon Nanotube Thin Films: Fabrication, Properties, and Applications. **Chemical Reviews**, v. 110, p.5790-5844, 2010.
- [52] GRUNER, G., Carbon nanotube films for transparent and plastic electronics. **Journal of Materials Chemistry**, v. 16, p.3533-3539, 2006.
- [53] CHEN, Z., COTTERELL, B., WANG, W., GUENTHER, E., CHUA, S.-J., A mechanical assessment of flexible optoelectronic devices. **Thin Solid Films**, v. 394, p.201-205, 2001.
- [54] HECHT, D. S., HU, L., IRVIN, G., Emerging Transparent Electrodes Based on Thin Films of Carbon Nanotubes, Graphene, and Metallic Nanostructures. **Advanced Materials**, v. 23, p.1482-1513, 2011.
- [55] JANG, J., OH, J. H., Fabrication of a Highly Transparent Conductive Thin Film from Polypyrrole/Poly(methyl methacrylate) Core/Shell Nanospheres. **Advanced Functional Materials**, v. 15, p.494-502, 2005.
- [56] ZHANG, D., WANG, R., WEN, M., WENG, D., CUI, X., SUN, J., LI, H., LU, Y., Synthesis of Ultralong Copper Nanowires for High-Performance Transparent Electrodes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, p.14283-14286, 2012.
- [57] KIM, T., KIM, Y. W., LEE, H. S., KIM, H., YANG, W. S., SUH, K. S., Uniformly Interconnected Silver-Nanowire Networks for Transparent Film Heaters. **Advanced Functional Materials**, v., p.n/a-n/a, 2012.
- [58] TADATSUGU, M., Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes. **Semiconductor Science and Technology**, v. 20, p.S35, 2005.

- [59] NOSSOL, E., GORGATTI ZARBIN, A. J., Transparent films from carbon nanotubes/Prussian blue nanocomposites: preparation, characterization, and application as electrochemical sensors. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, p.1824-1833, 2012.
- [60] YU, X., RAJAMANI, R., STELSON, K. A., CUI, T., Fabrication of carbon nanotube based transparent conductive thin films using layer-by-layer technology. **Surface and Coatings Technology**, v. 202, p.2002-2007, 2008.
- [61] EDA, G., FANCHINI, G., CHHOWALLA, M., Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material. **Nat Nano**, v. 3, p.270-274, 2008.
- [62] EDA, G., LIN, Y. Y., MILLER, S., CHEN, C. W., SU, W. F., CHHOWALLA, M., Transparent and conducting electrodes for organic electronics from reduced graphene oxide. **Applied Physics Letters**, v. 92, 2008.
- [63] WEI, W., QINGKAI, Y., PENG, P., ZHIHONG, L., JIMING, B., SHIN-SHEM, P., Control of thickness uniformity and grain size in graphene films for transparent conductive electrodes. **Nanotechnology**, v. 23, p.035603, 2012.
- [64] AHN, J.-H., LEE, Y., GRAPHENE-BASED TRANSPARENT CONDUCTIVE FILMS. **Nano**, v. 08, p.1330001, 2013.
- [65] KASRY, A., KURODA, M. A., MARTYNA, G. J., TULEVSKI, G. S., BOL, A. A., Chemical Doping of Large-Area Stacked Graphene Films for Use as Transparent, Conducting Electrodes. **ACS Nano**, v. 4, p.3839-3844, 2010.
- [66] WANG, X., ZHI, L., MULLEN, K., Transparent, Conductive Graphene Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells. **Nano Letters**, v. 8, p.323-327, 2007.
- [67] ZHU, Y., CAI, W., PINER, R. D., VELAMAKANNI, A., RUOFF, R. S., Transparent self-assembled films of reduced graphene oxide platelets. **Applied Physics Letters**, v. 95, p.103104, 2009.
- [68] COTE, L. J., KIM, F., HUANG, J., Langmuir–Blodgett Assembly of Graphite Oxide Single Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, p.1043-1049, 2008.
- [69] LI, D., MULLER, M. B., GILJE, S., KANER, R. B., WALLACE, G. G., Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. **Nat Nano**, v. 3, p.101-105, 2008.

- [70] PEI, S., ZHAO, J., DU, J., REN, W., CHENG, H.-M., Direct reduction of graphene oxide films into highly conductive and flexible graphene films by hydrohalic acids. **Carbon**, v. 48, p.4466-4474, 2010.
- [71] XIA, F., PEREBEINOS, V., LIN, Y.-M., WU, Y., AVOURIS, P., The origins and limits of metal-graphene junction resistance. **Nat Nano**, v. 6, p.179-184, 2011.
- [72] CHIANG, C. K., FINCHER, C. R., JR., PARK, Y. W., HEEGER, A. J., SHIRAKAWA, H., LOUIS, E. J., GAU, S. C., MACDIARMID, A. G., Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. **Physical Review Letters**, v. 39, p.1098-1101, 1977.
- [73] FAEZ, R., REIS, C., FREITAS, P. S., KOSIMA, O. K., RUGGERI, G., DE PAOLI, M.-A., Polímeros Condutores. **Química Nova na Escola**, v. 11, p.13, 2000.
- [74] **Journal of Colorists and Dyists**, v., 1842.
- [75] HUANG, W.-S., HUMPHREY, B. D., MACDIARMID, A. G., Polyaniline, a novel conducting polymer. Morphology and chemistry of its oxidation and reduction in aqueous electrolytes. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases**, v. 82, p.2385-2400, 1986.
- [76] STEJSKAL, J., GILBERT, R. G., Polyaniline. Preparation of a conducting polymer. **Pure and Applied Chemistry**, v. 74, p.857-867, 2002.
- [77] GENIÈS, E. M., LAPKOWSKI, M., PENNEAU, J. F., Cyclic voltammetry of polyaniline: interpretation of the middle peak. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 249, p.97-107, 1988.
- [78] SKOTHEIM, T. A., REYNOLDS, J. R., **Handbook of conducting polymers. Conjugated polymers : processing and applications**, Boca Raton, 2007.
- [79] BREDAS, J. L., STREET, G. B., Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers. **Accounts of Chemical Research**, v. 18, p.309-315, 1985.
- [80] FISHER, A. J., HAYES, W., WALLACE, D. S., Polarons and solitons. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 1, p.5567-5593, 1989.
- [81] ÖSTERHOLM, J. E., CAO, Y., KLAVETTER, F., SMITH, P., Emulsion polymerization of aniline. **Synthetic Metals**, v. 55, p.1034-1039, 1993.

- [82] KINLEN, P. J., LIU, J., DING, Y., GRAHAM, C. R., REMSEN, E. E., Emulsion Polymerization Process for Organically Soluble and Electrically Conducting Polyaniline. **Macromolecules**, v. 31, p.1735-1744, 1998.
- [83] DALLAS, P., STAMOPOULOS, D., BOUKOS, N., TZITZIOS, V., NIARCHOS, D., PETRIDIS, D., Characterization, magnetic and transport properties of polyaniline synthesized through interfacial polymerization. **Polymer**, v. 48, p.3162-3169, 2007.
- [84] CHEN, J., CHAO, D., LU, X., ZHANG, W., Novel interfacial polymerization for radially oriented polyaniline nanofibers. **Materials Letters**, v. 61, p.1419-1423, 2007.
- [85] KURAMOTO, N., TAKAHASHI, Y., Oxidative polymerization of dodecylbenzenesulfonic acid o-anisidine salt in organic solvent with electron acceptor. **Reactive and Functional Polymers**, v. 37, p.33-38, 1998.
- [86] CAMALET, J. L., LACROIX, J. C., AEIYACH, S., CHANE-CHING, K., LACAZE, P. C., Electrosynthesis of adherent polyaniline films on iron and mild steel in aqueous oxalic acid medium. **Synthetic Metals**, v. 93, p.133-142, 1998.
- [87] RODRIGUES, M. A., DE PAOLI, M.-A., Electrochemical properties of chemically prepared poly(aniline). **Synthetic Metals**, v. 43, p.2957-2962, 1991.
- [88] KOUL, S., CHANDRA, R., DHAWAN, S. K., Conducting polyaniline composite: a reusable sensor material for aqueous ammonia. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 75, p.151-159, 2001.
- [89] MATTOSO, L. H. C., Polianilinas: Síntese, Estrutura e Propriedades. **Química Nova**, v. 19, p.388-399, 1996.
- [90] SALVATIERRA, R. V., OLIVEIRA, M. M., ZARBIN, A. J. G., One-Pot Synthesis and Processing of Transparent, Conducting, and Freestanding Carbon Nanotubes/Polyaniline Composite Films. **Chemistry of Materials**, v. 22, p.5222-5234, 2010.
- [91] LEE, H.-Y., VOGEL, W., CHU, P. P.-J., Nanostructure and Surface Composition of Pt and Ru Binary Catalysts on Polyaniline-Functionalized Carbon Nanotubes. **Langmuir**, v. 27, p.14654-14661, 2011.
- [92] KOCHERGINSKY, N. M., WANG, Z., Transmembrane redox reactions through polyaniline membrane doped with fullerene C60. **Synthetic Metals**, v. 156, p.558-565, 2006.

- [93] TUMMA, M., SRIVASTAVA, R., Transition metal nanoparticles supported on mesoporous polyaniline catalyzed reduction of nitroaromatics. **Catalysis Communications**, v. 37, p.64-68, 2013.
- [94] HUANG, Y.-F., PARK, Y. I., KUO, C., XU, P., WILLIAMS, D. J., WANG, J., LIN, C.-W., WANG, H.-L., Low-Temperature Synthesis of Au/Polyaniline Nanocomposites: Toward Controlled Size, Morphology, and Size Dispersity. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, p.11272-11277, 2012.
- [95] BAI, H., CHEN, Q., LI, C., LU, C., SHI, G., Electrosynthesis of polypyrrole/sulfonated polyaniline composite films and their applications for ammonia gas sensing. **Polymer**, v. 48, p.4015-4020, 2007.
- [96] IRIMIA-VLADU, M., FERGUS, J. W., Suitability of emeraldine base polyaniline-PVA composite film for carbon dioxide sensing. **Synthetic Metals**, v. 156, p.1401-1407, 2006.
- [97] BALLAV, N., SARDAR, P. S., GHOSH, S., BISWAS, M., Polyaniline and polypyrrole modified conductive nanocomposites of polyfuran and polythiophene with montmorillonite clay. **Journal of Materials Science**, v. 41, p.2959-2964, 2006.
- [98] WANG, D.-W., LI, F., ZHAO, J., REN, W., CHEN, Z.-G., TAN, J., WU, Z.-S., GENTLE, I., LU, G. Q., CHENG, H.-M., Fabrication of Graphene/Polyaniline Composite Paper via In Situ Anodic Electropolymerization for High-Performance Flexible Electrode. **ACS Nano**, v. 3, p.1745-1752, 2009.
- [99] WU, Q., XU, Y., YAO, Z., LIU, A., SHI, G., Supercapacitors Based on Flexible Graphene/Polyaniline Nanofiber Composite Films. **ACS Nano**, v. 4, p.1963-1970, 2010.
- [100] BAI, H., XU, Y., ZHAO, L., LI, C., SHI, G., Non-covalent functionalization of graphene sheets by sulfonated polyaniline. **Chemical Communications**, v. 0, p.1667-1669, 2009.
- [101] NATELSON, D. 2003. Fabrication of metal. in Dabrowski, J. (ed.). *Recent Research Developments in Vacuum Science and Technology 4*. Trivandrum, Kerala.
- [102] YAOPING, L., WEI, W., ZHANG, H. A., WENGANG, W., ZHIHONG, L. 2012. A facile nanowire fabrication approach based on edge lithography. Pp. 49-52. *Nano/Micro Engineered and Molecular Systems (NEMS), 2012 7th IEEE International Conference on*.

- [103] HO, J.-W., WEE, Q., DUMOND, J., ZHANG, L., ZANG, K., CHOI, W. K., TAY, A. A. O., CHUA, S.-J., Wafer-Scale, Highly-Ordered Silicon Nanowires Produced by Step-and-Flash Imprint Lithography and Metal-Assisted Chemical Etching. **MRS Online Proceedings Library**, v. 1512, p.null-null, 2013.
- [104] PRAJESH, R., THOLIA, H., AGARWAL, A., Silicon nanowire arrays using g-line photolithography. v., p.85492E-85492E, 2012.
- [105] GUIFU, Z., HUI, L., YUANGUANG, Z., KAN, X., YITAI, Q., Solvothermal/hydrothermal route to semiconductor nanowires. **Nanotechnology**, v. 17, p.S313, 2006.
- [106] AKGUN, M. C., KALAY, Y. E., UNALAN, H. E., Hydrothermal zinc oxide nanowire growth using zinc acetate dihydrate salt. **Journal of Materials Research**, v. 27, p.1445-1451, 2012.
- [107] ZHANG, Y., LIU, J., HE, R., ZHANG, Q., ZHANG, X., ZHU, J., Synthesis of Aluminum Nitride Nanowires from Carbon Nanotubes. **Chemistry of Materials**, v. 13, p.3899-3905, 2001.
- [108] ZHANG, L. D., MENG, G. W., PHILLIPP, F., Synthesis and characterization of nanowires and nanocables. **Materials Science and Engineering: A**, v. 286, p.34-38, 2000.
- [109] JOHARI, A., SHARMA, M., BHATNAGAR, M. C., Synthesis and electrical properties of Cu-doped tin oxide nanowires. **AIP Conference Proceedings**, v. 1512, p.438-439, 2013.
- [110] BALACHANDER, N., SESHADRI, I., MEHTA, R. J., SCHADLER, L. S., BORCA-TASCIUC, T., KEBLINSKI, P., RAMANATH, G., Nanowire-filled polymer composites with ultrahigh thermal conductivity. **Applied Physics Letters**, v. 102, p.093117, 2013.
- [111] TOHMYOH, H., Heat conduction model for nanowire applications. **Applied Physics Letters**, v. 102, p.084107, 2013.
- [112] CHEN, K., HUANG, Z., HUANG, J., FANG, M., LIU, Y.-G., JI, H., YIN, L., Synthesis of SiC nanowires by thermal evaporation method without catalyst assistant. **Ceramics International**, v. 39, p.1957-1962, 2013.

- [113] KIM, S. S., NA, H. G., CHOI, S.-W., KWAK, D. S., KIM, H. W., Decoration of Pd nanoparticles on ZnO-branched nanowires and their application to chemical sensors. **Microelectronic Engineering**, v. 105, p.1-7, 2013.
- [114] RATHMELL, A. R., WILEY, B. J., The Synthesis and Coating of Long, Thin Copper Nanowires to Make Flexible, Transparent Conducting Films on Plastic Substrates. **Advanced Materials**, v. 23, p.4798-4803, 2011.
- [115] RATHMELL, A. R., BERGIN, S. M., HUA, Y.-L., LI, Z.-Y., WILEY, B. J., The Growth Mechanism of Copper Nanowires and Their Properties in Flexible, Transparent Conducting Films. **Advanced Materials**, v. 22, p.3558-3563, 2010.
- [116] LYONS, P. E., DE, S., ELIAS, J., SCHAMEL, M., PHILIPPE, L., BELLEW, A. T., BOLAND, J. J., COLEMAN, J. N., High-Performance Transparent Conductors from Networks of Gold Nanowires. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 2, p.3058-3062, 2011.
- [117] CHOU, M. H., LIU, S. B., HUANG, C. Y., WU, S. Y., CHENG, C. L., Confocal Raman spectroscopic mapping studies on a single CuO nanowire. **Applied Surface Science**, v. 254, p.7539-7543, 2008.
- [118] KHOLMANOV, I. N., MAGNUSON, C. W., ALIEV, A. E., LI, H., ZHANG, B., SUK, J. W., ZHANG, L. L., PENG, E., MOUSAVI, S. H., KHANIKAEV, A. B., PINER, R., SHVETS, G., RUOFF, R. S., Improved Electrical Conductivity of Graphene Films Integrated with Metal Nanowires. **Nano Letters**, v. 12, p.5679-5683, 2012.
- [119] STANKOVICH, S., DIKIN, D. A., DOMMETT, G. H. B., KOHLHAAS, K. M., ZIMNEY, E. J., STACH, E. A., PINER, R. D., NGUYEN, S. T., RUOFF, R. S., Graphene-based composite materials. **Nature**, v. 442, p.282-286, 2006.
- [120] PHAM, V. H., PHAM, H. D., DANG, T. T., HUR, S. H., KIM, E. J., KONG, B. S., KIM, S., CHUNG, J. S., Chemical reduction of an aqueous suspension of graphene oxide by nascent hydrogen. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, p.10530-10536, 2012.
- [121] OLIVEIRA, M. M., Nanopartículas de prata e seus nanocompósitos com polianilina: síntese, caracterização e propriedades, TESE, Departamento de Química, 2005.
- [122] OLIVEIRA, M. M., CASTRO, E. G., CANESTRARO, C. D., ZANCHET, D., UGARTE, D., ROMAN, L. S., ZARBIN, A. J. G., A Simple Two-Phase Route to Silver

Nanoparticles/Polyaniline Structures. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, p.17063-17069, 2006.

[123] LUPU, S., MIHAILCIUC, C., PIGANI, L., SEEGER, R., TOTIR, N., ZANARDI, C., Electrochemical preparation and characterisation of bilayer films composed by Prussian Blue and conducting polymer. **Electrochemistry Communications**, v. 4, p.753-758, 2002.

[124] NOSSOL, E., ZARBIN, A. J. G., Electrochromic properties of carbon nanotubes/Prussian blue nanocomposite films. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 109, p.40-46, 2013.

[125] MALARD, L. M., PIMENTA, M. A., DRESSELHAUS, G., DRESSELHAUS, M. S., Raman spectroscopy in graphene. **Physics Reports**, v. 473, p.51-87, 2009.

[126] SU, C.-Y., XU, Y., ZHANG, W., ZHAO, J., TANG, X., TSAI, C.-H., LI, L.-J., Electrical and Spectroscopic Characterizations of Ultra-Large Reduced Graphene Oxide Monolayers. **Chemistry of Materials**, v. 21, p.5674-5680, 2009.

[127] FERRARI, A. C., MEYER, J. C., SCARDACI, V., CASIRAGHI, C., LAZZERI, M., MAURI, F., PISCANEC, S., JIANG, D., NOVOSELOV, K. S., ROTH, S., GEIM, A. K., Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. **Physical Review Letters**, v. 97, p.187401, 2006.

[128] FERRARI, A. C., Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. **Solid State Communications**, v. 143, p.47-57, 2007.

[129] CASTRIOTA, M., CAZZANELLI, E., PACILÈ, D., PAPAGNO, L., GIRIT, Ç. O., MEYER, J. C., ZETTL, A., GIAROLA, M., MARIOTTO, G., Spatial dependence of Raman frequencies in ordered and disordered monolayer graphene. **Diamond and Related Materials**, v. 19, p.608-613,

[130] PIMENTA, M. A., DRESSELHAUS, G., DRESSELHAUS, M. S., CANCADO, L. G., JORIO, A., SAITO, R., Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 9, p.1276-1290, 2007.

[131] CANÇADO, L. G., JORIO, A., FERREIRA, E. H. M., STAVALE, F., ACHETE, C. A., CAPAZ, R. B., MOUTINHO, M. V. O., LOMBARDO, A., KULMALA, T. S., FERRARI, A. C., Quantifying Defects in Graphene via Raman Spectroscopy at Different Excitation Energies. **Nano Letters**, v. 11, p.3190-3196, 2011.

- [132] TUINSTRA, F., KOENIG, J. L., Raman Spectrum of Graphite. **The Journal of Chemical Physics**, v. 53, p.1126-1130, 1970.
- [133] PAREDES, J. I., VILLAR-RODIL, S., MARTÍNEZ-ALONSO, A., TASCÓN, J. M. D., Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents. **Langmuir**, v. 24, p.10560-10564, 2008.
- [134] CUONG, T. V., PHAM, V. H., TRAN, Q. T., HAHN, S. H., CHUNG, J. S., SHIN, E. W., KIM, E. J., Photoluminescence and Raman studies of graphene thin films prepared by reduction of graphene oxide. **Materials Letters**, v. 64, p.399-401, 2010.
- [135] YANG, H., LI, F., SHAN, C., HAN, D., ZHANG, Q., NIU, L., IVASKA, A., Covalent functionalization of chemically converted graphene sheets via silane and its reinforcement. **Journal of Materials Chemistry**, v. 19, p.4632-4638, 2009.
- [136] SHEN, J., SHI, M., LI, N., YAN, B., MA, H., HU, Y., YE, M., Facile synthesis and application of Ag-chemically converted graphene nanocomposite. **Nano Research**, v. 3, p.339-349, 2010.
- [137] YANG, J., ZHOU, Y., SUN, L., ZHAO, N., ZANG, C., CHENG, X., Synthesis, characterization and optical property of graphene oxide films. **Applied Surface Science**, v. 258, p.5056-5060, 2012.
- [138] WANG, H., HU, Y. H., Effect of Oxygen Content on Structures of Graphite Oxides. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, p.6132-6137, 2011.
- [139] LIU, K., CHEN, L., CHEN, Y., WU, J., ZHANG, W., CHEN, F., FU, Q., Preparation of polyester/reduced graphene oxide composites via in situ melt polycondensation and simultaneous thermo-reduction of graphene oxide. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, p.8612-8617, 2011.
- [140] PENG-GANG, R., DING-XIANG, Y., XU, J., TAO, C., ZHONG-MING, L., Temperature dependence of graphene oxide reduced by hydrazine hydrate. **Nanotechnology**, v. 22, p.055705, 2011.
- [141] SHEN, J., LI, T., LONG, Y., SHI, M., LI, N., YE, M., One-step solid state preparation of reduced graphene oxide. **Carbon**, v. 50, p.2134-2140, 2012.
- [142] STANKOVICH, S., PINER, R. D., NGUYEN, S. T., RUOFF, R. S., Synthesis and exfoliation of isocyanate-treated graphene oxide nanoplatelets. **Carbon**, v. 44, p.3342-3347, 2006.

- [143] SZABÓ, T., BERKESI, O., FORGÓ, P., JOSEPOVITS, K., SANAKIS, Y., PETRIDIS, D., DÉKÁNY, I., Evolution of Surface Functional Groups in a Series of Progressively Oxidized Graphite Oxides. **Chemistry of Materials**, v. 18, p.2740-2749, 2006.
- [144] MENG, L.-Y., PARK, S.-J., Influence of pH condition on colloidal suspension of exfoliated graphene oxide by electrostatic repulsion. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 186, p.99-103, 2012.
- [145] JU, H.-M., HUH, S. H., CHOI, S.-H., LEE, H.-L., Structures of thermally and chemically reduced graphene. **Materials Letters**, v. 64, p.357-360, 2010.
- [146] WANG, G., YANG, J., PARK, J., GOU, X., WANG, B., LIU, H., YAO, J., Facile Synthesis and Characterization of Graphene Nanosheets. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, p.8192-8195, 2008.
- [147] MOON, I. K., LEE, J., RUOFF, R. S., LEE, H., Reduced graphene oxide by chemical graphitization. **Nat Commun**, v. 1, p.73, 2010.
- [148] WANG, X.-L., DOU, S. X., ZHANG, C., Zero-gap materials for future spintronics, electronics and optics. **NPG Asia Mater**, v. 2, p.31-38, 2010.
- [149] HERNANDEZ, Y., NICOLOSI, V., LOTYA, M., BLIGHE, F. M., SUN, Z., DE, S., MCGOVERN, I. T., HOLLAND, B., BYRNE, M., GUN'KO, Y. K., BOLAND, J. J., NIRAJ, P., DUESBERG, G., KRISHNAMURTHY, S., GOODHUE, R., HUTCHISON, J., SCARDACI, V., FERRARI, A. C., COLEMAN, J. N., High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. **Nat Nano**, v. 3, p.563-568, 2008.
- [150] YAN, K., PENG, H., ZHOU, Y., LI, H., LIU, Z., Formation of Bilayer Bernal Graphene: Layer-by-Layer Epitaxy via Chemical Vapor Deposition. **Nano Letters**, v. 11, p.1106-1110, 2011.
- [151] SUH, Y., PARK, S., KIM, M., High Resolution TEM and Electron Diffraction Study of Graphene Layers. **Microscopy and Microanalysis**, v. 15, p.1168-1169, 2009.
- [152] DO NASCIMENTO, G. M., KOBATA, P. Y. G., TEMPERINI, M. L. A., Structural and Vibrational Characterization of Polyaniline Nanofibers Prepared from Interfacial Polymerization. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 112, p.11551-11557, 2008.

- [153] BERNARD, M. C., HUGOT-LE GOFF, A., Quantitative characterization of polyaniline films using Raman spectroscopy: I: Polaron lattice and bipolaron. **Electrochimica Acta**, v. 52, p.595-603, 2006.
- [154] BERNARD, M. C., HUGOT-LE GOFF, A., Quantitative characterization of polyaniline films using Raman spectroscopy: II. Effects of self-doping in sulfonated polyaniline. **Electrochimica Acta**, v. 52, p.728-735, 2006.
- [155] LOUARN, G., LAPKOWSKI, M., QUILLARD, S., PRON, A., BUISSON, J. P., LEFRANT, S., Vibrational Properties of Polyanilines-Isotope Effects. **J. Phys. Chem.**, v. 100, p.6998-7006, 1996.
- [156] KOSTIC, R., Vibrational spectroscopy of the leucoemeraldine form of polyaniline: theoretical study. **Physical Review B**, v. 45, p.728, 1992.
- [157] BOYER, M. I., QUILLARD, S., COCHET, M., LOUARN, G., LEFRANT, S., RRS characterization of selected oligomers of polyaniline in situ spectroelectrochemical study. **Electrochimica Acta**, v. 44, p.1981-1987, 1999.
- [158] LAPKOWSKI, M., BERRADA, K., QUILLARD, S., LOUARN, G., LEFRANT, S., PRON, A., Electrochemical Oxidation of Polyaniline in Nonaqueous Electrolytes: "In Situ" Raman Spectroscopic Studies. **Macromolecules**, v. 28, p.1233-1238, 1995.
- [159] MAZEIKIENE, R., TOMKUTE, V., KUODIS, Z., NIAURA, G., MALINAUSKAS, A., Raman spectroelectrochemical study of polyaniline and sulfonated polyaniline in solutions of different pH. **Vibrational Spectroscopy**, v. 44, p.201-208, 2007.
- [160] HASSAN, H. M. A., ABDELSAYED, V., KHDER, A. E. R. S., ABOUZEID, K. M., TERNER, J., EL-SHALL, M. S., AL-RESAYES, S. I., EL-AZHARY, A. A., Microwave synthesis of graphene sheets supporting metal nanocrystals in aqueous and organic media. **Journal of Materials Chemistry**, v. 19, p.3832-3837, 2009.
- [161] SILVA, J. E. P. D., FARIA, D. L. A. D., TORRESI, S. I. C. D., TEMPERINI, M. L. A., Influence of Thermal Treatment on Doped Polyaniline Studied by Resonance Raman Spectroscopy. **Macromolecules**, v. 33, p.3077-3083, 2000.
- [162] SILVA, J. E. P. D., TORRESI, S. I. C. D., TEMPERINI, M. L. A., Redox behavior of crosslinked polyaniline films. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 11, p.91-94, 2000.

- [163] GUSTAVO M. DO NASCIMENTO, M. R. L. A. T., Studies on the resonance Raman spectra of polyaniline obtained with near-IR excitation. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 39, p.772-778, 2008.
- [164] COLOMBAN, P., FOLCH, S., GRUGER, A., Vibrational Study of Short-Range Order and Structure of Polyaniline Bases and Salts. **Macromolecules**, v. 32, p.3080-3092, 1999.
- [165] PEREIRA DA SILVA, J. E., TEMPERINI, M. L. A., CÓRDOBA DE TORRESI, S. I., Secondary doping of polyaniline studied by resonance Raman spectroscopy. **Electrochimica Acta**, v. 44, p.1887-1891, 1999.
- [166] PEREIRA DA SILVA, J. E., DE FARIA, D. L. A., CÓRDOBA DE TORRESI, S. I., TEMPERINI, M. L. A., Influence of Thermal Treatment on Doped Polyaniline Studied by Resonance Raman Spectroscopy. **Macromolecules**, v. 33, p.3077-3083, 2000.
- [167] JAIN, M., ANNAPOORNI, S., Raman study of polyaniline nanofibers prepared by interfacial polymerization. **Synthetic Metals**, v. 160, p.1727-1732, 2010.
- [168] PING, Z., NAUER, G. E., NEUGEBAUER, H., THEINER, J., NECKEL, A., Protonation and electrochemical redox doping processes of polyaniline in aqueous solutions: Investigations using in situ FTIR-ATR spectroscopy and a new doping system. **J. Chem. Soc., Faraday Trans.**, v. 93, p.121-129, 1997.
- [169] KUHLMANN, U., JANTOLJAK, H., PFÄNDER, N., BERNIER, P., JOURNET, C., THOMSEN, C., Infrared active phonons in single-walled carbon nanotubes. **Chemical Physics Letters**, v. 294, p.237-240, 1998.
- [170] COCHET, M., MASER, W. K., BENITO, A. M., CALLEJAS, M. A., MARTINEZ, M. T., BENOIT, J.-M., SCHREIBER, J., CHAUVET, O., Synthesis of a new polyaniline/nanotube composite: "in-situ" polymerisation and charge transfer through site-selective interaction. **Chemical Communications**, v., p.1450-1451, 2001.
- [171] ARSOV, L. D., Electrochemical study of polyaniline deposited on a titanium surface. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 2, p.266-272, 1998.
- [172] ZHANG, H., CAO, G., WANG, Z., YANG, Y., SHI, Z., GU, Z., Tube-covering-tube nanostructured polyaniline/carbon nanotube array composite electrode with high capacitance and superior rate performance as well as good cycling stability. **Electrochemistry Communications**, v. 10, p.1056-1059, 2008.

- [173] NIRMALRAJ, P. N., LYONS, P. E., DE, S., COLEMAN, J. N., BOLAND, J. J., Electrical Connectivity in Single-Walled Carbon Nanotube Networks. **Nano Letters**, v. 9, p.3890-3895, 2009.
- [174] KUMAR, A., ZHOU, C., The Race To Replace Tin-Doped Indium Oxide: Which Material Will Win? **ACS Nano**, v. 4, p.11-14, 2010.
- [175] KAISER, A. B., GÓMEZ-NAVARRO, C., SUNDARAM, R. S., BURGHARD, M., KERN, K., Electrical Conduction Mechanism in Chemically Derived Graphene Monolayers. **Nano Letters**, v. 9, p.1787-1792, 2009.
- [176] ZHU, Y., SUN, Z., YAN, Z., JIN, Z., TOUR, J. M., Rational Design of Hybrid Graphene Films for High-Performance Transparent Electrodes. **ACS Nano**, v. 5, p.6472-6479, 2011.
- [177] KANG, D., KWON, J. Y., CHO, H., SIM, J.-H., HWANG, H. S., KIM, C. S., KIM, Y. J., RUOFF, R. S., SHIN, H. S., Oxidation Resistance of Iron and Copper Foils Coated with Reduced Graphene Oxide Multilayers. **ACS Nano**, v. 6, p.7763-7769, 2012.
- [178] CHEN, S., BROWN, L., LEVENDORF, M., CAI, W., JU, S.-Y., EDGEWORTH, J., LI, X., MAGNUSON, C. W., VELAMAKANNI, A., PINER, R. D., KANG, J., PARK, J., RUOFF, R. S., Oxidation Resistance of Graphene-Coated Cu and Cu/Ni Alloy. **ACS Nano**, v. 5, p.1321-1327, 2011.
- [179] NIAURA, G., Surface-enhanced Raman spectroscopic observation of two kinds of adsorbed OH⁻ ions at copper electrode. **Electrochimica Acta**, v. 45, p.3507-3519, 2000.
- [180] WU, C.-K., YIN, M., O'BRIEN, S., KOBERSTEIN, J. T., Quantitative Analysis of Copper Oxide Nanoparticle Composition and Structure by X-ray Photoelectron Spectroscopy. **Chemistry of Materials**, v. 18, p.6054-6058, 2006.
- [181] DUBÉ, C. E., WORKIE, B., KOUNAVES, S. P., ROBBAT, A., AKSUB, M. L., DAVIES, G., Electrodeposition of Metal Alloy and Mixed Oxide Films Using a Single-Precursor Tetranuclear Copper-Nickel Complex. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 142, p.3357-3365, 1995.
- [182] POULSTON, S., PARLETT, P. M., STONE, P., BOWKER, M., Surface Oxidation and Reduction of CuO and Cu₂O Studied Using XPS and XAES. **Surface and Interface Analysis**, v. 24, p.811-820, 1996.

- [183] FONTINHA, I. R., SALTA, M. M., Corrosão e Conservação de Estátuas de Liga de Cobre. **Corrosão e Protecção de Materiais**, v. 27, p.87-94, 2008.
- [184] KARYAKIN, A. A., Prussian Blue and Its Analogues: Electrochemistry and Analytical Applications. **Electroanalysis**, v. 13, p.813-819, 2001.
- [185] LUNDGREN, C. A., MURRAY, R. W., Observations on the composition of Prussian blue films and their electrochemistry. **Inorganic Chemistry**, v. 27, p.933-939, 1988.
- [186] COUGHLIN, J. P., Heats of Formation and Hydration of Anhydrous Aluminum Chloride. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 62, p.419-421, 1958.
- [187] LABORDA, F., BOLEA, E., BARANGUAN, M. T., CASTILLO, J. R., Hydride generation in analytical chemistry and nascent hydrogen: when is it going to be over? **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 57, p.797-802, 2002.
- [188] FUENTES-ACEITUNO, J. C., LAPIDUS, G. T., DOYLE, F. M., A kinetic study of the electro-assisted reduction of chalcopyrite. **Hydrometallurgy**, v. 92, p.26-33, 2008.
- [189] LIU, Q., HE, M., XU, X., ZHANG, L., YU, J., Self-assembly of graphene oxide on the surface of aluminum foil. **New Journal of Chemistry**, v. 37, p.181-187, 2013.

Anexos

Anexo 01

Atividades acadêmicas:

-Tópicos Especiais em Química II – Nanoquímica e Nanomateriais (4 créditos) 60h:

Conceito A

-Tópicos Especiais em Química II – Ressonância Paramagnética Eletrônica (4 créditos) 60h: **Conceito A**

-Química Inorgânica Avançada (4 créditos) 60h: **Conceito A**

-Seminários C (1 créditos) 15h: **Conceito A**

-Seminários D (1 créditos) 15h: **Conceito A**

-Tópicos Especiais em Química II – Tópicos em coloides e química de superfícies (4 créditos) 60h: **Conceito B**

-Tópicos Especiais em Química I – Modificação Superficial de Eletrodos: rotas sintéticas, caracterização e aplicações (2 créditos) 30h: **Conceito A**

Anexo 02

Produção científica e prêmios durante a realização do doutorado:

Congressos e Encontros:

-4º Encontro da Rede Nacional de Pesquisa em Nanotubos & 1º Encontro do INCT de Nanomateriais de Carbono, realizado na cidade de Niterói – RJ de 18 a 20 de Outubro de 2009 (apenas participante).

- IX Encontro Anual da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais - SBPMAT, 2010.(Encontro), Ouro Preto, MG. **Domingues, S. H.**, Zarbin, Aldo J. G., Graphene/polyaniline nanocomposite films prepared in situ by interfacial polymerization.

- 5º Encontro da Rede Nacional de Pesquisa em Nanotubos de Carbono & 2º Encontro do INCT de Nanomateriais de Carbono, 2010. Fortaleza, CE. **Domingues, S. H.**,

Zarbin, Aldo J. G., Oliveira, M. M., Transparent and conductive thin films of graphene/polyaniline nanocomposites prepared through interfacial polymerization.

- Graphene Brazil, 2010, Belo Horizonte, MG. **Domingues, S. H.**, Zarbin, Aldo J. G., Oliveira, M. M., Transparent and conductive thin films of graphene/polyaniline nanocomposites prepared through interfacial polymerization.

- 6º Encontro da Rede Nacional de Pesquisa em Nanotubos & 3o Encontro do INCT de Nanomateriais de Carbono, 2011, Santa Maria. **Domingues, S. H.**, Zarbin, Aldo J. G., Caracterizações espectroeletrônicas de filmes finos de grafeno/polianilina.

- 34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2011, Florianópolis. **Domingues, S. H.**, Zarbin, Aldo J. G., Filmes transparentes e condutores de nanocompósitos grafeno/polianilina preparados pelo método de polimerização interfacial.

Prêmios recebidos:

1º Lugar do Prêmio Antonio Sávio Mangrich de Produtividade Científica, Programa de Pós-graduação em Química – UFPR.

Artigos publicados e aceitos em periódicos:

- DOMINGUES, S. H., SALVATIERRA, R. V., OLIVEIRA, M. M., ZARBIN, A. J. G., Transparent and conductive thin films of graphene/polyaniline nanocomposites prepared through interfacial polymerization. **Chemical Communications**, v. 47, p.2592-2594, 2011.

- KHOLMANOV, I. N., DOMINGUES, S. H., CHOU, H., WANG, X., TAN, C., KIM, J.-Y., LI, H., PINER, R., ZARBIN, A. J. G., RUOFF, R. S., Reduced Graphene Oxide/Copper Nanowire Hybrid Films as High-Performance Transparent Electrodes. **ACS Nano**, v. 7, p.1811-1816, 2013.

- SALVATIERRA, R. V., DOMINGUES, S. H., OLIVEIRA, M. M., ZARBIN, A. J. G., Tri-layer graphene films produced by mechanochemical exfoliation of graphite. **Carbon**, v. 57, p.410-415, 2013.

- ORTH, E. S., FONSACA, J. E. S., DOMINGUES, S. H., MEHL, H., OLIVEIRA, M. O., ZARBIN, A. J. G., Targeted thiolation of graphene oxide and its utilization as precursors for graphene/silver nanoparticles composites. **Carbon**, v.61 p.543-550, 2013.

- DOMINGUES, S. H., KHOLMANOV, I. N., KIM, T., KIM, J., TAN, C., CHOU, H., ALIEVA, Z. A., PINER, R., ZARBIN, A. J. G., RUOFF, R. S., Reduction of graphene oxide films on Al foil for hybrid transparent conductive films applications. **Carbon**,v.63, p.454-459,2013.

Capítulos de Livro:

- **Domingues, Sergio H.**; Salvatierra, Rodrigo V.; Zarbin*, Aldo J. G.. Chapter 9. Graphene–Conducting Polymer Nanocomposites Prepared by Interfacial Polymerization. RSC Nanoscience & Nanotechnology. 1^oed: Royal Society of Chemistry, 2012, p. 211-238.